Série A, nº 3930
Nº d'ordre :
4781

# THÈSES

présentées à la

## FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

*DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES*

par

**Gérard LEMAN**

1re *THÈSE*

**Étude des structures covalentes du type cubique-diamant par une méthode de liaisons fortes simplifiée**

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 16 Juin 1962 devant la Commission d'examen :

MM. GUINIER *Président*
FRIEDEL, CURIEN *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1963

Série A, nº 3930
Nº d'ordre :
4781

# THÈSES

présentées à la

## FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

*DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES*

par

**Gérard LEMAN**

1re *THÈSE*

**Étude des structures covalentes du type cubique-diamant par une méthode de liaisons fortes simplifiée**

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 16 Juin 1962 devant la Commission d'examen :

MM. GUINIER *Président*
FRIEDEL, CURIEN *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1963

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

*Doyen* ..... M. ZAMANSKY.

## PROFESSEURS

| | | |
|---|---|---|
| G. JULIA ..... | T | Analyse supérieure et Algèbre supérieure. |
| DE BROGLIE ..... | T | Théories physiques. |
| PRENANT ..... | T | Anatomie et histologie comparées. |
| GRASSÉ ..... | T | Évolution des êtres organisés. |
| PRÉVOST ..... | T | Chimie organique. |
| CHAUDRON ..... | T | Chimie appliquée. |
| WYART ..... | T | Minéralogie et Cristallographie. |
| TEISSIER ..... | T | Zoologie. |
| MANGENOT ..... | T | Biologie végétale (Orsay). |
| AUGER ..... | T | Physique quantique et Relativité. |
| MONNIER ..... | T | Physiologie générale. |
| PIVETEAU ..... | T | Paléontologie. |
| ROCARD ..... | T | Physique (E.N.S.). |
| CARTAN ..... | T | Mathématiques (E.N.S.). |
| LAFFITTE ..... | T | Chimie générale. |
| FAVARD ..... | T | Géométrie supérieure. |
| COULOMB ..... | T | Physique du Globe. |
| M[lle] COUSIN ..... | T | Biol. animale (S.P.C.N.). |
| CHRÉTIEN ..... | T | Chimie minérale. |
| DRACH ..... | T | Zoologie. |
| KASTLER ..... | T | Physique (E.N.S.) |
| EPHRUSSI ..... | T | Génétique. |
| RIVIÈRE ..... | T | Géologie (S.P.C.N.) et sédim. |
| GAUTHERET ..... | T | Biologie végétale (P.C.B.). |
| R. LUCAS ..... | T | Recherches physiques. |
| A. THOMAS ..... | T | Biologie cellulaire. |
| ARNULF ..... | T | Optique appliquée |
| MORAND ..... | T | Physique Enseignement. |
| SOLEILLET ..... | T | Physique (P.C.B.). |
| FORTIER ..... | T | Mécanique expérim. des fluides. |
| DANJON ..... | T | Astronomie. |
| PETIT ..... | T | Biologie maritime. |
| QUENEY ..... | T | Météorologie et dynamique atmosphérique. |
| GALLIEN ..... | T | Embryologie. |
| EICHHORN ..... | T | Botanique. |
| DE CUGNAC ..... | T | Biologie végétale (S.P.C.N.). |
| M[lle] CAUCHOIS .... | T | Chimie physique. |
| THELLIER ..... | T | Physique du Globe. |
| L'HÉRITIER ..... | T | Biologie générale (Orsay). |
| GRIVET ..... | T | Radioélectricité (Orsay). |
| PONCIN ..... | T | Mécanique générale. |
| DUBREIL ..... | T | Arithmétique et théorie des nombres. |
| QUELET ..... | T | Chimie organique. |
| CAGNIARD ..... | T | Géophysique appliquée. |
| CHAMPETIER ..... | T | Chimie macromolécul. |
| CUVILLIER ..... | T | Micropaléontologie. |
| JUNG ..... | T | Pétrographie. |
| TRILLAT ..... | T | Microscopie et diffraction électronique. |
| WIEMANN ..... | T | Chimie org. et structurale. |
| JACQUINOT ..... | T | Spectroscopie et physique céleste (Orsay). |
| VASSY ..... | T | Physique de l'atmosphère. |
| DESTOUCHES ..... | T | Théories physiques. |
| AMIEL ..... | T | Chimie générale. |
| HOCART ..... | T | Minéralogie et Cristallographie. |
| J.-P. MATHIEU ... | T | Physique (Optique). |
| COUTEAUX ..... | T | Biologie animale (P.C.B.). |
| MAY ..... | T | Zoologie (Orsay). |
| CHOQUET ..... | T | Théorie des fonct. et topologie. |
| FELDMANN ..... | T | Biologie végétale marine. |
| GUINIER ..... | T | Physique des solides (Orsay). |
| JOST ..... | T | Physiologie comparée. |
| FORTET ..... | T | Calcul des probabilités et physique mathématique. |
| SCHWARTZ ..... | T | Calcul diff. et intégr. |
| CHOUARD ..... | T | Physiologie végétale. |
| MALAVARD ..... | T | Aviation (Techn. Aéronaut.). |
| BRELOT ..... | T | Calcul différentiel et intégral. |
| NORMANT ..... | T | Synthèse organique générale. |
| BÉNARD ..... | T | Chimie minérale. |
| BUVAT ..... | T | Botanique (E.N.S.). |
| DUGUÉ ..... | T | Statistiques mathém. |
| SOULAIRAC ..... | T | Psychophysiologie. |
| ULRICH ..... | T | Physiologie végétale |
| MARÉCHAL ..... | T | Optique théorique et appliquée. |
| KIRRMANN ..... | T | Théories chimiques. |
| CHADEFAUD ..... | T | Botanique. |
| M[lle] LE BRETON .. | T | Physiologie de la nutrition. |
| SALEM ..... | T | Mathématiques générales. |
| LELONG ..... | T | Application de l'analyse à la géométrie. |
| DEVILLERS ..... | T | Anatomie et Histologie comparées. |
| EHRESMANN ..... | T | Topologie algébrique. |
| FRANÇON ..... | T | Physique (S.P.C.N.). |
| GLANGEAUD ..... | T | Géographie physique et Géologie dynamique. |
| GODEMENT ..... | T | Mathématiques (M.P.C.). |
| PISOT ..... | T | Techniques mathématiques de la physique. |
| ROCH ..... | T | Géologie. |
| SCHATZMAN ..... | T | Astrophysique. |
| TERMIER ..... | T | Paléontologie stratigraphique. |
| ZAMANSKY ..... | T | Mathématiques générales. |
| LENNUIER ..... | T | Physique (M.G.P.). |
| RIZET ..... | T | Génétique (Orsay). |
| ROUTHIER ..... | T | Géologie appliquée. |
| M[me] TONNELAT ... | T | Physique théorique. |
| DIXMIER ..... | T | Mathématiques (M.P.C.). |
| SOUCHAY ..... | T | Chimie générale. |
| AIGRAIN ..... | T | Électrotechnique générale. |
| BRUSSET ..... | T | Chimie systématique. |
| M. LÉVY ..... | T | Physique théorique des hautes énergies (Orsay) |
| M[me] CHAIX ..... | T | Chimie biologique. |
| M[me] HUREL-PY ... | | Biologie végétale (P.C.B.) |
| PIAUX ..... | T | Chimie (M.P.C.). |
| BRUN ..... | T | Mécan. théorique des fluides. |
| LEDERER ..... | T | Chimie biologique. |
| M[me] DUBREIL ..... | T | Mathématiques (Agrég.) |
| M[me] LELONG ..... | T | Mathématiques (E.N.S.). |
| BELLAIR ..... | T | Géologie (S.P.C.N.). |
| COTTE ..... | T | Physique électricité. |
| J.-E. DUBOIS ..... | T | Chimie organique. |
| LAMOTTE ..... | T | Zoologie (E.N.S.). |
| A. MICHEL ..... | T | Chimie minérale (Orsay) |
| OLMER ..... | T | Énergétique générale. |
| ROUAULT ..... | T | Électricité (Orsay). |
| GAUTHIER ..... | T | Mécanique appliquée. |
| BARCHEWITZ ..... | T | Chimie physique |
| BROSSEL ..... | T | Physique atomique. |
| BUSER ..... | T | Physiologie comparée. |
| CAMUS ..... | T | Physiologie végétale (B.M.P.V.). |
| CASTAING ..... | T | Physique (Orsay). |
| CURIEN ..... | T | Minéralogie et Cristallographie. |
| MOYSE ..... | T | Physiologie végétale (Orsay). |
| NOIROT ..... | T | Évolution des êtres organisés. |
| PANNETIER ..... | T | Chimie générale (Orsay). |
| POSSOMPES ..... | T | Zoologie. |
| PULLMAN.. ..... | T | Chimie théorique. |
| TEILLAC ..... | T | Physique nucléaire et Radioactivité |
| TONNELAT ..... | T | Biologie physico-chim. |
| VILLE ..... | T | Économétrie. |
| WILLEMART ..... | T | Chimie (P.C.B.). |
| DODE ..... | T | Chimie (Orsay) |
| FREYMANN ..... | T | Recherches physiques. |
| GUINOCHET ..... | T | Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay). |

# PROFESSEURS *(suite)*

| | | |
|---|---|---|
| ROLLET ..... | T | Chimie (P.C.B.). |
| M^lle^ JOSIEN ..... | T | Chimie (S.P.C.N.). |
| CHEVALLEY ..... | T | Géométrie algébrique et théorie des groupes. |
| ARNOULT ..... | T | Électronique (Orsay). |
| CHAPELLE ..... | T | Physique (Orsay). |
| DELANGE ..... | T | Mathématiques (Orsay). |
| DENY ..... | T | Mathématiques générales (Orsay). |
| GERMAIN ..... | T | Mécanique théorique des fluides. |
| G. LUCAS ..... | T | Géologie. |
| ALLARD ..... | T | Chimie physique. |
| BERTHELOT ..... | T | Physique fondamentale des haules énergies (Orsay). |
| BRICARD ..... | T | Météorologie et physique de l'atmosphère. |
| M^me^ ALBE-FESSARD. | T | Psychophysiologie. |
| FRIEDEL ..... | T | Physique des solides (Orsay). |
| M. JULIA ..... | | Études des mol. naturelles complexes. |
| LENDER ..... | T | Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay). |
| MAGAT ..... | | Physicochimie des radioéléments. |
| M^lle^ QUINTIN ..... | T | Électrochimie. |
| MONOD ..... | T | Chimie du métabolisme. |
| BENOIT ..... | T | Physiol. anim. (Orsay) |
| DE POSSEL ..... | T | Analyse numérique. |
| CHARLOT ..... | T | Chimie analytique. |
| HAÏSSINSKY ..... | T | Radiochimie. |
| LEMÉE ..... | T | Physiol. vég. (B.M.P.V.) (Orsay). |
| GUÉRIN ..... | T | Chimie (M.P.C.) (Orsay). |
| M. CHATELET ..... | T | Chimie (P.C.B.). |
| JEAN ..... | T | Physique nucléaire (Orsay). |
| MATTLER ..... | T | Physique (S.P.C.N.). |
| L. MICHEL ..... | | Physique théor. des hautes énergies (Orsay). |
| BERGERARD ..... | T | Zoologie (Orsay). |
| BERTEIN ..... | T | Électronique (Orsay). |
| BOUISSIÈRES ..... | | Chimie des radioéléments (Orsay). |
| M^me^ COUTURE .... | T | Thermodynamique et mécanique physique. |
| ELLENBERGER .... | T | Géologie appliquée sur le terr. |
| FRANC ..... | | Biol. animale (P.C.B.). |
| SCHNELL ..... | | Botanique tropicale (Orsay). |
| STOLKOWSKI ..... | | Physiologie générale. |
| ACHER ..... | | Chimie biol. (Orsay). |
| BAUDOIN ..... | | Biologie animale (P.C.B.). |
| BEAUMONT ..... | | Biologie animale (S.P.C.N.). |
| BLAMONT ..... | T | Géophysique ionosphère. |
| BOURREAU ..... | | Botanique. |
| D. CURIE ..... | | Physique (M.G.P.). |
| DURAND-DELGA ... | | Géologie. |
| FRÉON ..... | T | Chimie organique (Orsay) |
| HELLER ..... | T | Physiologie végétale. |
| TORTRAT ..... | T | Calcul des probabilités. |
| CAILLEUX ..... | | Géologie (S.P.C.N.). |
| MAGNAN ..... | T | Physique (S.P.C.N.). |
| DAUDEL ..... | T | Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire. |
| M^lle^ FOURCROY ... | | Biol. végétale (S.P.C.N.) |
| M^me^ CHOQUET-BRUHAT ..... | T | Mécanique analytique et mécanique céleste. |
| M^lle^ VEIL ..... | | Physiologie générale. |
| LWOFF ..... | T | Microbiologie. |
| SIESTRUNCK ..... | T | Mécanique physique et expérimentale. |
| LACOMBE ..... | T | Métallurgie des métaux nucléaires. |
| BROCHARD ..... | T | Physique P.C.B. (Orsay) |
| CABANNES ..... | T | Mécanique générale. |
| LESIEUR ..... | T | Mathématiques M.P.C. (Orsay). |
| MAZET ..... | T | Mécanique générale (Orsay). |
| CAIRE ..... | | Géographie phys. et Géol. dynamique. |
| COMOLET ..... | T | Mécanique des fluides. |
| CORABŒUF ..... | | Physiologie animale. |
| DELLOUE ..... | | Physique de l'exosphère. |
| GORENFLOT ..... | | Botanique II (Orsay). |
| HOUILLON ..... | | Biologie animale (P.C.B.). |
| J. JULLIEN ..... | | Chimie (P.C.B.). |
| MALGRANGE ..... | T | Tech. math. de la Phys. |
| OLIVIER ..... | | Anthropologie. |
| NOZERAN ..... | T | Botanique II (Orsay). |
| BLANC-LAPIERRE... | | Phys. E.N.S. (Orsay) |

*Secrétaire Général* ..... R. POULLAIN

A MES PARENTS

Ce travail a été effectué sous la direction du Professeur J. Friedel, de la Faculté des Sciences d'Orsay. Ses nombreux conseils, son amitié constante m'ont été d'un grand secours et je tiens à lui exprimer ici ma profonde gratitude.

Je remercie également M. Pierre Lenglart pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et les nombreuses discussions que nous avons eues à ce sujet.

*Thèse de Paris*, 1962

Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay
(Professeur J. Friedel)
*Orsay (S.-et-O.)*

# ÉTUDE DES STRUCTURES COVALENTES DU TYPE CUBIQUE DIAMANT PAR UNE MÉTHODE DE LIAISONS FORTES SIMPLIFIÉE

Par

Gérard LEMAN

## *INTRODUCTION*

*A cause de l'importance grandissante des semiconducteurs, la structure électronique des solides covalents du type C diamant a fait l'objet, depuis une vingtaine d'années, de nombreuses recherches théoriques et expérimentales. Du point de vue théorique, bien des méthodes ont été utilisées, depuis la méthode cellulaire de Wigner-Seitz, appliquée par Kimball* (1) *au* C *et par Mullaney* (2) *au* Si, *jusqu'à celle des ondes planes orthogonalisées, exploitée par Herman* (3) *et ses collaborateurs, puis plus récemment par Kleinman et Philips* (4). *Entre temps, d'autres méthodes moins élaborées avaient été utilisées : l'approximation des liaisons fortes appliquée par Morita* (5) *au* C *et au* Si, *la méthode des orbitales équivalentes* (6) (7).

*Toutes ces méthodes cherchent avant tout à déterminer le plus exactement possible la structure de bandes dans certaines directions de l'espace réciproque ; les résultats obtenus tant au point de vue des énergies du sommet de la bande de valence ou du bas de la bande de conduction, que pour la largeur optique de la bande interdite sont en bon accord avec l'expérience. Mais, en contrepartie, ces méthodes ne permettent pas d'obtenir la fonction* $E(\vec{k})$ *sous forme analytique dans tout l'espace réciproque ; d'autre part, elles ne peuvent que difficilement déterminer la fonction d'onde.*

*Or, il y a des propriétés physiques qui n'exigent pas une connaissance détaillée de la structure de bandes. Ainsi pour l'étude de l'énergie de cohésion, on n'a besoin que de l'énergie moyenne des électrons de valence ; pour les propriétés qui mettent en jeu des facteurs de structure ou des forces d'oscillateurs, il faut connaître la répartition spatiale des électrons et les caractères de symétrie de leur fonction d'onde pour tous les états électroniques de valence ou de conduction. Nous allons, dans ce travail, nous intéresser à ces propriétés physiques pour les solides covalents ayant la structure cristalline du* C-*diamant. Puisqu'il nous faut une certaine connaissance de la fonction d'onde dans tout l'espace réciproque, les approximations que nous ferons dans ce but doivent être les plus simples possibles.*

*Nous avons adopté* (8) (9) *un modèle directement inspiré de l'approximation des orbitales moléculaires pour les liaisons des molécules isolées. On sait que dans les combinaisons moléculaires du* C, *les 4 électrons de valence se répartissent suivant 4 liaisons covalentes en position tétraédrique ; les orbitales moléculaires de Hund-Mulliken, pour le* C, *seront donc les combinaisons linéaires* $\psi$ *de fonctions atomiques s et p pointant dans les 4 directions des liaisons. La différence des stabilités des états liants et antiliants de la molécule s'exprime alors en fonction de l'intégrale de recouvrement :*

$$\int \psi V \psi' d\tau$$

*entre les orbitales moléculaires $\psi$ et $\psi'$ centrées sur 2 atomes voisins, V étant un potentiel atomique.*

*Généralisant ceci au C diamant et aux autres éléments tétravalents de même structure cristalline, nous utiliserons dans l'approximation des liaisons fortes, les mêmes combinaisons linéaires de fonctions atomiques s et p, centrées sur chaque atome et pointant vers ses 4 premiers voisins et nous exprimerons l'énergie des états électroniques en fonction d'intégrales du même type que précédemment.*

*C'est essentiellement en cela que notre modèle diffère de celui de Morita (5) qui utilisait l'approximation des liaisons fortes la plus générale. De plus, il tenait compte de l'influence des seconds voisins. Afin de simplifier au maximum, nous négligerons cette influence si bien que 2 paramètres seulement interviendront dans notre problème : l'énergie de promotion dans l'atome libre et l'intégrale de recouvrement entre premiers voisins.*

*Coulson, Stocker et Redei (10) ont proposé récemment un modèle d'inspiration semblable mais en utilisant des orbitales de liaison pour étudier la bande de valence dans le nitrure de bore et le diamant et des ondes planes orthogonalisées pour traiter la bande de conduction. Nos résultats présentent une certaine analogie avec les leurs.*

*Le premier chapitre de ce travail sera consacré à l'étude détaillée de la structure de bandes : nous verrons que les énergies des électrons de valence s'expriment par des fonctions analytiques simples de nos 2 paramètres et du vecteur d'onde $\vec{k}$ dans tout l'espace réciproque.*

*Cela nous permettra, dans un 2e chapitre, d'établir une relation linéaire très générale entre l'énergie de cohésion et la largeur de la bande interdite pour les solides covalents considérés ; nous pourrons également étudier de façon approximative l'influence de la pression sur la largeur de la bande interdite.*

*Nous déterminerons ensuite la fonction d'onde pour tous les états électroniques. La connaissance de ses propriétés de symétrie nous permettra d'étudier, dans le chapitre III, l'allure des spectres d'émission X et d'absorption optique. D'autre part, l'étude de la répartition spatiale des électrons de valence, qui sera faite au chapitre IV, donnera des renseignements sur la nature et l'importance des liaisons ainsi que sur les facteurs de structure pour la diffraction des rayons X.*

## CHAPITRE PREMIER

## STRUCTURE DE BANDES

La structure cristalline du C diamant consiste en deux réseaux cubiques à faces centrées, imbriqués l'un dans l'autre. Les atomes $\vec{R}'_j$ (cercles vides sur la figure 1) sont décalés par rapport aux atomes $\vec{R}_j$ (cercles pleins) du vecteur $a\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$ $a$ étant le paramètre cristallin.

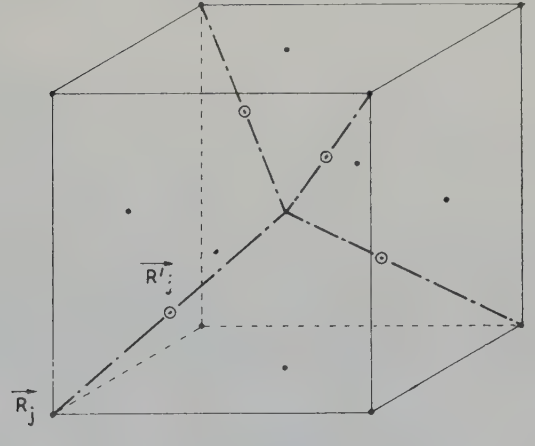


FIG. 1. — *Structure cubique-diamant.*

Nous désignerons les vecteurs de base de ces réseaux (fig. 2) par :

$$\vec{a}_1 = a\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right) \quad \vec{a}_2 = a\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right) \quad \vec{a}_3 = a\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right).$$

Tout au long de ce travail, nous aurons intérêt à systématiser la notation en introduisant conventionnellement un 4e vecteur $\vec{a}_0 = 0$. Ainsi, chaque atome $\vec{R}$

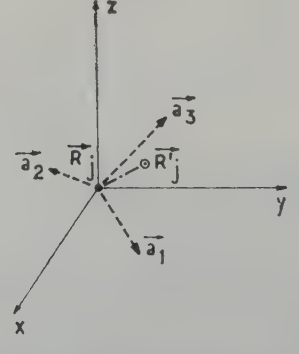


FIG. 2. — *Vecteurs de base du c. f. c.*
*L'atome $R'_j$ a quatre premiers voisins $R_j + a_n$.*

aura quatre premiers voisins, en position tétraédrique qui seront repérés par les vecteurs $\vec{R}_j + \vec{a}_n$ où l'indice $n$ varie de 0 à 3. De même, chaque atome $\vec{R}_j$ a quatre premiers voisins, repérés par les vecteurs $\vec{R}'_j - \vec{a}_n$.

Afin d'écrire l'équation séculaire et d'en déduire la structure de bandes, nous allons d'abord préciser les approximations que nous ferons.

## Section 1. — Approximations

Nous travaillerons dans l'approximation de Hartree ; la fonction d'onde de chacun des quatre électrons de valence par atome sera donc donnée dans le solide par l'équation :

$$H\psi = E\psi \qquad 1.1$$

où :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \sum_l (V_l + V'_l). \qquad 1.2$$

La somme sur $l$ s'étend à tous les nœuds du réseau ; $V_l$ et $V'_l$ sont les potentiels atomiques coulombiens de Hartree, centrés respectivement sur les atomes $\vec{R}_l$ et $\vec{R}'_l$. Nous négligerons par conséquent les couplages des moments cinétiques, orbitaux ou de spin.

1.1 **Choix de la fonction d'onde.** — Nous travaillerons dans l'approximation des liaisons fortes. Mais au lieu de prendre des combinaisons linéaires quelconques de fonctions atomiques $s$ et $p$, comme on le fait généralement, nous généraliserons la méthode de Hund-Mulliken pour les molécules et nous partirons d'orbitales atomiques pointant dans la direction des quatre premiers voisins d'un atome donné. Bref, nous choisirons comme fonction d'onde pour l'électron dans le cristal :

$$\Psi_{\vec{k}} = \frac{1}{C\sqrt{2N}} \sum_j e^{i\vec{k}\vec{R}_j} \sum_n \left[A_n \psi_{jn}(\vec{r} - \vec{R}_j) + A'_n \psi'_{jn}(\vec{r} - \vec{R}'_j)\right] \qquad 1.3$$

où la somme sur $j$ s'étend à tous les sites $\vec{R}_j$ du cristal, 2 N représente le nombre d'atomes par unité de volume et le facteur C assure la normalisation dans l'unité de volume. Les fonctions $\psi_{jn}$ et $\psi'_{jn}$ sont des combinaisons linéaires de fonctions atomiques $s$ et $p$ (fig. 3) choisies de telle sorte que $\psi_{jn}$ (ou $\psi'_{jn}$) pointe vers $\vec{R}'_j - \vec{a}_n$ (ou $\vec{R}_j + \vec{a}_n$), l'un des quatre premiers voisins de l'atome $\vec{R}_j$ (ou $\vec{R}'_j$). Ces combinaisons linéaires s'écrivent en désignant par $\varphi_s$, $\varphi_x$, $\varphi_y$ et $\varphi_z$ les fonctions atomiques réelles de type $s$ et $p$, de norme 1/4 dans l'unité de volume.

$$\left.\begin{aligned} \psi_{j0} &= \varphi_s + \varphi_x + \varphi_y + \varphi_z \\ \psi_{j1} &= \varphi_s - \varphi_x - \varphi_y + \varphi_z \\ \psi_{j2} &= \varphi_s - \varphi_x + \varphi_y - \varphi_z \\ \psi_{j3} &= \varphi_s + \varphi_x - \varphi_y - \varphi_z \end{aligned}\right\} \qquad 1.4$$

$$\left.\begin{aligned} \psi_{j0} &= \varphi'_s - \varphi'_x - \varphi'_y - \varphi'_z \\ \psi_{j1} &= \varphi'_s + \varphi'_x + \varphi'_y - \varphi'_z \\ \psi_{j2} &= \varphi'_s + \varphi'_x - \varphi'_y + \varphi'_z \\ \psi_{j3} &= \varphi'_s - \varphi'_x + \varphi'_y + \varphi'_z \end{aligned}\right\} \qquad 1.4'$$

De cette façon, les fonctions $\psi_{jn}$ (ou $\psi'_{jn}$) centrées sur le même atome sont orthonormées.

1.2 **Pseudo-orthogonalité des fonctions $\psi_{jn}$ et $\psi'_{lm}$.** — Nous supposerons en outre que les intégrales étendues à l'unité de volume, du type :

$$\int \psi_{jn}\psi_{lm}\,d\tau \qquad j \neq 1$$

et :

$$\int \psi_{jn}\psi'_{lm}\,d\tau \qquad \text{avec } l \text{ quelconque}$$

sont négligeables par rapport à l'unité, quel que soit $l$ ou $m$. Autrement dit, les fonctions $\psi_{jn}$ (ou $\psi'_{jn}$) centrées sur des atomes différents seront considérées comme pseudo-orthogonales. Le facteur de normalisation C s'écrira dans cette approximation :

$$C = \left[\sum_n \frac{(|A_n|^2 + |A'_n|^2)}{2}\right]^{+\frac{1}{2}}. \qquad 1.5$$

Nous montrons dans le chapitre IV que les intégrales du type $\int \psi_{j0}\psi'_{j0}\,d\tau$ ne sont vraisemblablement pas négligeables. Nous n'en avons pas tenu compte pour avoir un modèle le plus simple possible.

1.3 **Influence des voisins.** — Parmi toutes les intégrales de recouvrement à deux ou trois centres, qui font intervenir les potentiels atomiques $V_l$ ou $V'_l$, nous ne retiendrons que :

$$\int \psi_{jn} V_j \psi'_{ln}\,d\tau = \int \psi_{jn} V'_l \psi'_{ln}\,d\tau = -\lambda \qquad 1.6$$

où $\vec{R}'_l = \vec{R}'_j - \vec{a}_n$ est le premier voisin de $\vec{R}_j$, vers lequel pointe la fonction $\psi_{jn}$.

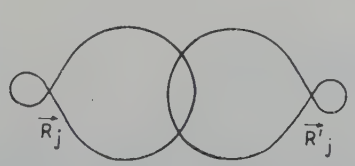


FIG. 3. — *Orbitales atomiques $\psi_{j0}$ et $\psi'_{j0}$.*

Nous négligeons donc complètement l'influence des seconds voisins et nous imposons une hybridation déterminée des caractères $s$ et $p$ dans l'intégrale de recouvrement qui intervient dans notre problème. Il ne faut pas s'attendre, en conséquence, à une structure de bandes voisines de celles que peuvent atteindre des méthodes plus élaborées. Par contre, les équations donnant les valeurs de l'énergie et des coefficients $A_n$ et $A'_n$ qui fixent la forme de la fonction d'onde ne dépendront que de deux paramètres : l'intégrale de recouvrement $\lambda$ et l'énergie de promotion de l'atome $E_p - E_s$. Nous allons voir que l'équation séculaire peut alors être complètement résolue et la fonction d'onde entièrement déterminée.

## Section 2. — Équation séculaire

On obtient les coefficients $A_n$ et $A'_n$ en effectuant dans l'unité de volume, les huit intégrales suivantes où $m$ varie de 0 à 3 :

$$\int \psi_{0m}(H - E)\Psi_{\vec{k}} d\tau = 0 \qquad (1.7)$$

et :

$$\int \psi'_{0m}(H - E)\Psi_{\vec{k}} d\tau = 0. \qquad (1.7')$$

La fonction d'onde $\psi_{0m}$ est centrée sur l'atome pris pour origine. Introduisons les énergies $E_s$ et $E_p$ des électrons de valence dans l'atome libre, qui satisfont aux équations :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_0\right)\varphi_s = E_s\varphi_s$$
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_0\right)\varphi_{x,y,z} = E_p\varphi_{x,y,z}. \qquad (1.8)$$

Les intégrales 1.7 s'écrivent alors :

$$\left(\frac{E_s+3E_p}{4} - E\right)A_m + \left(\frac{E_s - E_p}{4}\right)\sum_{n\neq m} A_n - \lambda e^{-i\vec{k}\vec{a}_m} A'_m = 0 \qquad (1.9)$$

$$-\lambda e^{+i\vec{k}\vec{a}_m} A_m + \left(\frac{E_s+3E_p}{4} - E\right)A'_m + \left(\frac{E_s-E_p}{4}\right)\sum_{n\neq m} A'_n = 0 \qquad (1.9')$$

c'est-à-dire en posant : $x = E - E_p$ :

$$\left.\begin{aligned} 4\varepsilon &= E_p - E_s \\ \alpha_n &= e^{-i\vec{k}\vec{a}_n} \end{aligned}\right\} \qquad (1.10)$$

$$(x+\varepsilon)A_m + \varepsilon\sum_{n\neq m} A_n + \lambda\alpha_m A'_m = 0 \qquad (1.11)$$

$$\lambda\alpha^*_m A_m + (x+\varepsilon)A'_m + \varepsilon\sum_{n\neq m} A'_n = 0. \qquad (1.11')$$

Ces équations permettent de déterminer la fonction d'onde 1.3 qui n'existera que si l'énergie $x$ des électrons satisfait à l'équation séculaire :

$$\begin{vmatrix} x+\varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & \lambda\alpha_0 & 0 & 0 & 0 \\ \varepsilon & x+\varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & 0 & \lambda\alpha_1 & 0 & 0 \\ \varepsilon & \varepsilon & x+\varepsilon & \varepsilon & 0 & 0 & \lambda\alpha_2 & 0 \\ \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & x+\varepsilon & 0 & 0 & 0 & \lambda\alpha_3 \\ \lambda\alpha^*_0 & 0 & 0 & 0 & x+\varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon \\ 0 & \lambda\alpha^*_1 & 0 & 0 & \varepsilon & x+\varepsilon & \varepsilon & \varepsilon \\ 0 & 0 & \lambda\alpha^*_2 & 0 & \varepsilon & \varepsilon & x+\varepsilon & \varepsilon \\ 0 & 0 & 0 & \lambda\alpha^*_3 & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & x+\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \qquad (1.12)$$

En posant :

$$\varphi = |f| = \left|\sum_n \frac{\alpha_n}{4}\right|, \qquad (1.13)$$

l'équation 1.12 s'écrira, tous calculs faits :

$$(x^2 - \lambda^2)^2(x^2 + 4\varepsilon x - \lambda^2 + 4\varepsilon\lambda\varphi)(x^2 + 4\varepsilon x - \lambda^2 - 4\varepsilon\lambda\varphi) = 0. \qquad (1.14)$$

$\varphi$ est une fonction du vecteur $\vec{k}$ des ondes de Bloch, dont la forme générale est :

$$\varphi = \frac{1}{2}\left[1 + \cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} + \cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_z a}{2} + \cos\frac{k_y a}{2}\cos\frac{k_z a}{2}\right]^{1/2} \qquad (1.15)$$

Dans toute la première zone de Brillouin, $\varphi$ reste compris entre 0 et 1. Précisons sa valeur pour certaines directions de l'espace réciproque :

direction [100] $\quad \varphi = \cos\frac{ka}{4}$ (1.16)

direction [110] $\quad \varphi = \cos^2\frac{ka}{4}$ (1.17)

direction [111] $\quad \varphi = \frac{1}{2}\left(1 + 3\cos^2\frac{ka}{2}\right)^{1/2}$. (1.18)

L'équation séculaire 1.14 est complètement résoluble et nous allons en étudier les racines. On voit déjà que deux d'entre elles sont doubles et ne dépendent pas de $\vec{k}$ : il leur correspondra deux bandes plates doublement dégénérées. Les quatre autres racines, qui dépendent de $\vec{k}$ donneront des bandes larges.

## Section 3. — Structure de bandes

L'énergie des électrons de valence est fonction de deux paramètres. Le premier $\varepsilon = (E_p - E_s)/4$ dépend de la nature de l'atome libre mais varie assez peu d'un élément à l'autre (C, Si, Ge, Sn). Le second, $\lambda$, qui est l'intégrale de recouvrement sur deux premiers voisins dépend essentiellement du paramètre cristallin $a$. En fait, c'est une fonction monotone décroissante de $a$.

Pour étudier schématiquement en fonction de $a$, les différentes structures de bande possibles dans ce modèle, nous représenterons l'énergie en fonction de $2\varepsilon/\lambda$ en étudiant d'abord les bandes plates puis les limites de bandes larges, enfin ces bandes larges elles-mêmes. Nous verrons que la structure électronique est profondément modifiée suivant que $\lambda$ est supérieur ou inférieur à $2\varepsilon$.

3.1 **Bandes plates.** — Elles correspondent à :

$$(x^2 - \lambda^2)^2 = 0$$

soit :

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= E_1 - E_p = +\lambda \\ x_2 &= E_2 - E_p = -\lambda \end{aligned}\right\} \qquad I.19$$

Les courbes I et II (fig. 4) représentant $E_1$ et $E_2$ en fonction de $2\varepsilon/\lambda$ sont symétriques par rapport à $E_p$ vers lequel elles tendent asymptotiquement quand le paramètre cristallin tend vers l'infini. D'autre part, ces deux bandes plates, doublement dégénérées, contiennent chacune deux états électroniques.

3.2 **Limites des bandes larges.** — Les quatre racines simples de l'équation I.14 correspondent d'une part à :

$$x^2 + 4\varepsilon x - \lambda^2 - 4\varepsilon\lambda\varphi = 0 \qquad I.20$$

soit :

$$x_3 = -2\varepsilon + \sqrt{4\varepsilon^2 + \lambda^2 + 4\varepsilon\lambda\varphi} \qquad I.21$$

$$x_4 = -2\varepsilon - \sqrt{4\varepsilon^2 + \lambda^2 + 4\varepsilon\lambda\varphi} \qquad I.22$$

et d'autre part à :

$$x^2 + 4\varepsilon x - \lambda^2 + 4\varepsilon\lambda\varphi = 0 \qquad I.23$$

soit :

$$x_5 = -2\varepsilon + \sqrt{4\varepsilon^2 + \lambda^2 - 4\varepsilon\lambda\varphi} \qquad I.24$$

$$x_6 = -2\varepsilon - \sqrt{4\varepsilon^2 + \lambda^2 - 4\varepsilon\lambda\varphi}. \qquad I.25$$

Au centre de la zone de Brillouin où $\vec{k} = 0$ et $\varphi = 1$, ces quatre racines prennent des valeurs extrêmes qui, nous le verrons plus loin, limitent les bandes de valence et de conduction. On a dans ce cas :

$$\left.\begin{aligned} x_3(0) &= x_1 = \lambda \\ x_4(0) &= -\lambda - 4\varepsilon \\ x_5(0) &= -2\varepsilon + |\lambda - 2\varepsilon| = x_2 \quad \text{pour} \quad 2\varepsilon > \lambda \\ x_6(0) &= -2\varepsilon - |\lambda - 2\varepsilon| = x_2 \quad \text{pour} \quad 2\varepsilon < \lambda \end{aligned}\right\} \qquad I.26$$

Ces valeurs de l'énergie sont donc représentées sur la figure 4, par les courbes I et II et par deux autres courbes semblables I′ et II′ décalées en énergie de $-4\varepsilon$ par rapport aux précédentes. On remarquera que la figure 4 est symétrique par rapport à $E = (E_p + E_s)/2$, énergie au point A où $\lambda = 2\varepsilon$ et $x_5 = x_6$.

3.3 **Bandes larges.** — D'après ce que nous venons de voir, la structure des bandes larges sera très différente suivant que, sur la figure 4, l'on se trouvera à gauche ou à droite du point A. Nous distinguerons ces deux cas en montrant pour chacun d'entre eux que les énergies permises correspondent aux parties hachurées de la figure 4 et en déterminant les largeurs des bandes de valence et de conduction, ainsi que celle de la bande interdite pour $\lambda$ inférieur ou supérieur à $2\varepsilon$.

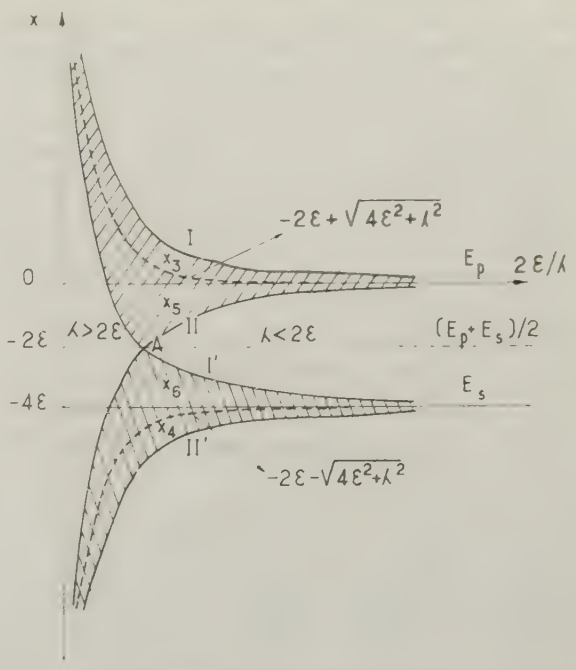


FIG. 4. — *Représentation schématique de $x = E - E_p$ en fonction de $2\varepsilon/\lambda$. Les parties hachurées indiquent les énergies permises.*

**Premier cas.** — $\lambda < 2\varepsilon$ (*droite du point A*, fig. 4). — L'énergie minimum des électrons de valence est donnée par la racine $x_4$ pour $\vec{k} = 0$ :

$$x_4 = -4\varepsilon - \lambda.$$

Quand $\vec{k}$ décrit toute la première zone de Brillouin, $x_4$ varie de $-4\varepsilon - \lambda$ à $-2\varepsilon - \sqrt{4\varepsilon^2 + \lambda^2}$ et $x_6$ de $-4\varepsilon + \lambda$ à $-2\varepsilon - \sqrt{4\varepsilon^2 + \lambda^2}$ : la bande inférieure est ainsi composée de deux demi-bandes qui se rejoignent pour $\varphi = 0$, c'est-à-dire pour les vecteurs $\vec{k}$ aboutissant aux centres des faces carrées de la première zone de Brillouin.

La bande supérieure comprend d'abord, dans le sens des énergies croissantes, une bande plate correspondant à $x_2 = -\lambda$, puis deux demi-bandes larges, enfin une deuxième bande plate déterminée par $x_1 = +\lambda$. Les demi-bandes larges correspondent aux racines $x_5$ et $x_3$ variant respectivement de $-\lambda$ à $-2\varepsilon + \sqrt{4\varepsilon^2 + \lambda^2}$ et

de $+\lambda$ à $-2\varepsilon+\sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ quand le vecteur $\vec{k}$ décrit toute la première zone de Brillouin. Comme précédemment, ces deux demi-bandes se rejoignent pour $\varphi = 0$, c'est-à-dire pour les vecteurs $\vec{k}$ aboutissant aux centres des faces carrées de la zone. Sur la figure 4, on a représenté en pointillé les courbes relatives à $\varphi = 0$ qui séparent les demi-bandes. D'autre part, la figure 5 donne la structure de bandes pour les directions [100] et [111] de l'espace réciproque, dans le cas où $\lambda$ est égal à $\varepsilon$.

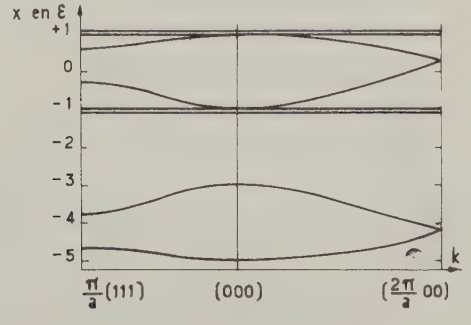


FIG. 5. — *Structure de bandes pour* $\lambda = \varepsilon$.

Des considérations qui précèdent, il ressort clairement que dans notre modèle, pour le cas $\lambda < 2\varepsilon$, les deux bandes supérieure et inférieure ont la même largeur $2\lambda$ et que celle de la bande interdite qui les sépare est $4\varepsilon - 2\lambda$.

La structure de bandes qui vient d'être décrite est caractéristique d'un conducteur. En effet, il y a quatre électrons par atome, à placer dans ces bandes ; or, la bande inférieure ne contient que deux états électroniques par atome. C'est donc qu'aux basses températures, les deux autres électrons se trouvent dans la bande plate $x_2 = -\lambda$. En fait, les éléments tétravalents que nous voulons étudier C, Si, Ge, Sn sont isolants ou semi-conducteurs à l'état solide ; ils n'ont donc pas cette structure de bandes. Celle-ci n'est cependant pas physiquement impensable, au moins pour des éléments lourds possédant de grosses couches internes qui pourraient diminuer suffisamment le recouvrement entre premiers voisins.

L'étude du cas $\lambda$ inférieur à $2\varepsilon$ ne présente donc pas seulement un intérêt théorique et c'est pourquoi nous le prendrons en considération quand il s'agira d'étudier les propriétés de la fonction d'onde aux chapitres III et IV. Mais il est certain que l'autre cas, $\lambda$ supérieur à $2\varepsilon$, est beaucoup plus important puisqu'il correspond à une structure de bandes caractéristique d'un isolant ou d'un semi-conducteur.

**Deuxième cas.** — $\lambda > 2\varepsilon$ (*gauche du point A*, fig. 4). — La bande de valence est encore composée de deux demi-bandes larges correspondant à $x_4$ et $x_6$ mais comporte en outre, à son sommet, la bande plate $x_2 = -\lambda$. Inversement, la bande de conduction comprend les demi-bandes larges, relatives aux racines $x_5$ et $x_3$, surmontées de la bande plate $x_1 = +\lambda$. Comptées à partir de $E_p$, les énergies sont donc réparties de la façon suivante :

*bande de valence :*

$$-\lambda - 4\varepsilon \leqslant x_4 \leqslant -2\varepsilon - \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2} \leqslant x_6 \leqslant x_2 = -\lambda,$$

*bande de conduction :*

$$-4\varepsilon + \lambda \leqslant x_5 \leqslant -2\varepsilon + \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2} \leqslant x_3 \leqslant x_1 = +\lambda.$$

Comme dans le cas précédent, on a représenté en pointillé sur la figure 4, les courbes $-2\varepsilon \pm \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ en fonction de $2\varepsilon/\lambda$ qui séparent les demi-bandes larges dans les bandes de valence et de conduction. Elles sont évidemment symétriques, comme toute la figure 4 par rapport à $x = -2\varepsilon$, c'est-à-dire $E = (E_s + E_p)/2$.

La figure 6 représente la structure de bandes pour $\lambda = 3\varepsilon$ dans les directions [100] et [111] de l'espace réciproque.

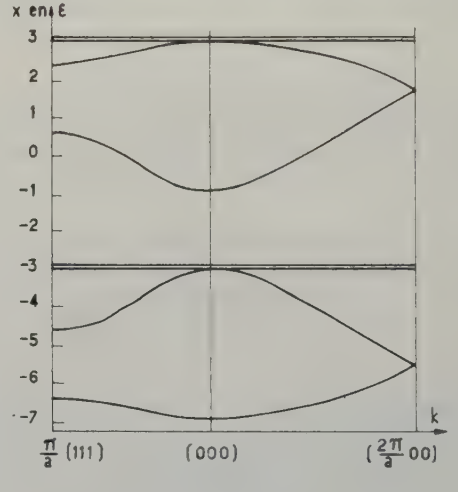


FIG. 6. — *Structure de bandes pour* $\lambda = 3\varepsilon$.

La bande de valence comprend maintenant quatre états électroniques ; elle sera donc complètement remplie aux basses températures tandis que la bande de conduction restera vide. Le cristal ayant cette structure de bandes sera un isolant ou un semi-conducteur suivant que $\lambda$ est beaucoup ou peu supérieur à $2\varepsilon$. La largeur de la bande interdite vaut en effet :

$$E_g = 2\lambda - 4\varepsilon. \qquad 1.27$$

tandis que les bandes de valence et de conduction ont alors une largeur constante de $4\varepsilon$.

Nous avons déterminé numériquement, à partir de calculs faits par Morita (5), les valeurs de $\lambda$, $4\varepsilon$ et $E_g$ pour le carbone diamant et le silicium. Le détail du calcul est donné dans l'appendice A, les résultats sont rassemblés dans le tableau I, en électron-volts.

TABLEAU I

| | C diamant | Si |
|---|---|---|
| $\lambda$ | 7,0 | 4,35 |
| $4\varepsilon$ | 8,16 | 6,12 |
| $E_g$ | 5,84 | 2,58 |

On constate que la condition $\lambda > 2\varepsilon$ est effectivement remplie pour ces éléments. Il en serait probablement de même pour le Ge et l'étain gris mais les calculs des intégrales de recouvrement pour ces cristaux n'ont pas été faits.

Il s'agit maintenant de comparer les résultats que nous avons obtenus avec ceux qu'obtiennent d'autres auteurs. Il est évident que la structure de bandes dans notre modèle est trop rudimentaire pour supporter une comparaison détaillée avec des structures plus élaborées. Nous voudrions seulement, dans la discussion qui va suivre, vérifier que les ordres de grandeur et l'allure générale des bandes ne sont pas trop mauvais.

## Section 4. — Discussion

Pour comparer nos résultats avec ceux que donnent des méthodes plus élaborées et avec les valeurs déduites de mesures expérimentales, nous procéderons en deux étapes. La première concernera les valeurs numériques des largeurs de la bande interdite et de la bande de valence à la fois pour le C diamant et le silicium. Dans une seconde partie, nous comparerons l'allure des courbes $\vec{E}(k)$ obtenues dans notre modèle pour les directions [100] et [111] avec les résultats de Morita (5), de Herman et Dresselhaus (3) et de Kleinman et Philips (4) : cette comparaison nous forcera de conclure que notre modèle est mauvais en ce qui concerne la bande de conduction mais donne des résultats relativement acceptables pour la bande de valence.

4.1 **Valeurs numériques relatives à C et Si.** — Nous les avons groupées dans les tableaux II et III. Le tableau II est relatif au C diamant. Les premiers calculs ont été faits par Kimball (1), utilisant la méthode cellulaire de Wigner-Seitz. Morita (5) a ensuite appliqué l'approximation des liaisons fortes au C et Si : nous reviendrons plus longuement sur ses résultats. Enfin, la méthode dite du potentiel effectif a été appliquée récemment au C diamant par Kleinman et Philips (4) qui ont cherché à perfectionner le traitement de Herman (3) (ondes planes orthogonalisées). Les valeurs observées de $E_g$ qui figurent dans les tableaux II et III sont celles qu'a retenues Manca (11) dans une étude critique des résultats expérimentaux relatifs à l'énergie de cohésion et à la largeur optique de la bande interdite pour les semi-conducteurs de types $A^{IV}A^{IV}$, $A^{IV}B^{IV}$, $A^{III}B^{V}$, etc. Les valeurs observées de $E_v$, largeur de la bande de valence, sont celles que donnent les spectres d'émission X (Tomboulian et Bedo (12) pour le C, Crisp et Williams (13) pour le Si).

TABLEAU II

*C diamant* (énergies en eV).

| | Kimball (1) | Morita (5) | Philips (4) | Nous-mêmes | Valeurs observées |
|---|---|---|---|---|---|
| $E_g$ | 50 à 70 | 8,1 | 6,1 | 5,8 | 5,2 |
| $E_v$ | 11 | 27 | 21,8 | 8,2 | 16 |

Pour le Si, les calculs ont été faits par Mullaney (2) en ce qui concerne la méthode cellulaire. D'autre part, Gubanov et N'raryan (7) ont appliqué au Si la méthode des orbitales équivalentes préconisée par Hall (6). Enfin, Herman et Dresselhaus (3) ont utilisé la méthode des ondes planes orthogonalisées.

TABLEAU III

*Silicium* (en eV).

| | Mullaney (2) | Morita (5) | N'raryan (7) | Dresselhaus (3) | Nous-mêmes | Valeurs observées |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $E_g$ | 10 | 1,7 | | 1,5 | 2,6 | 1,12 |
| $E_v$ | 16 | 20 | 36,6 | 5,8 | 6,1 | $13,4 \pm 0,8$ |

De cette comparaison, il résulte que nos résultats sont du bon ordre de grandeur, surtout en ce qui concerne la largeur optique de la bande interdite. Cependant, la bande de valence est, semble-t-il, trop étroite dans notre modèle.

Il y a peu de résultats relatifs à la largeur de la bande de conduction. Les valeurs indiquées par Herman et Dresselhaus (3) pour le Si et le Ge montrent en tout cas, et ceci est généralement admis, que la bande de conduction est beaucoup plus étroite que la bande de valence.

Or, dans notre modèle, ces bandes ont même largeur. Il semble donc que notre approximation donne une bande de valence un peu trop étroite et une bande de conduction beaucoup trop large.

4.2 **Discussion qualitative de la structure de bandes.** — La figure 8 représente la structure de bandes obtenue par Morita (5), pour le Si, dans les directions [100] et [111]. Rappelons que Morita a utilisé l'approximation des liaisons fortes en tenant compte des seconds voisins et en prenant des coefficients quelconques pour les fonctions atomiques $\varphi_s$ et $\varphi_p$ dans la fonction d'onde totale ; par contre, il a supposé, comme nous l'avons fait, que les fonctions atomiques centrées sur des atomes différents étaient pseudo-orthogonales. Morita avait observé que, pour un paramètre cristallin suffisamment grand, la structure de bandes était modifiée ; nous avons reproduit, sur la figure 7, le schéma des bandes dans la direction [100] pour grand paramètre cristallin (c'est-à-dire pour $\lambda < 2\varepsilon$ dans notre modèle).

Comparant avec les figures 5 et 6, on notera la disposition semblable des bandes dans les deux cas : petit et grand paramètre cristallin. Aux deux bandes plates doublement dégénérées de notre modèle, correspondent deux bandes très étroites, doublement dégénérées dans les directions [100] et [111] (mais non dans d'autres directions). Cet élargissement est probablement dû au fait que Morita a inclus l'influence des seconds voisins. Hall (6) a montré en effet, par la méthode des orbitales équivalentes, que l'on obtenait encore deux bandes plates en tenant compte des intégrales de recouvrement du type :

$$\int |\psi_{jn}|^2 V_l' d\tau, \quad \vec{R}_l' \text{ voisin de } \vec{R}_j$$

à condition de négliger l'influence des seconds voisins.

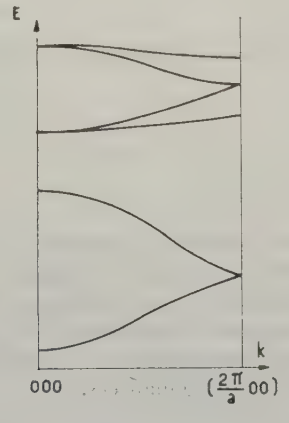


FIG. 7. — *Structure de bandes des cristaux cubique-diamant à grand paramètre cristallin* (d'après Morita (5)).

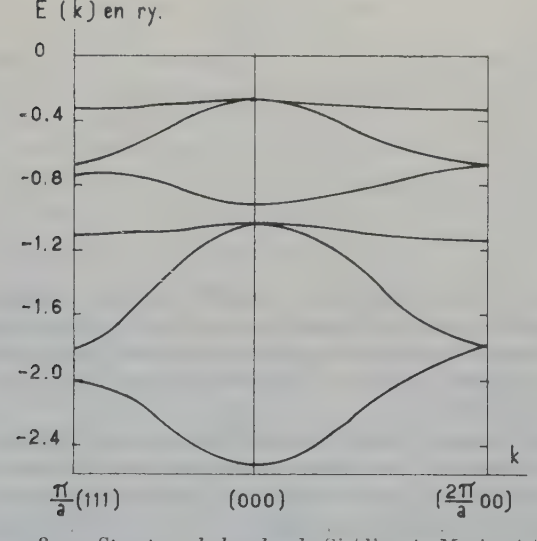


FIG. 8. — *Structure de bandes du* Si (d'après Morita (5)).

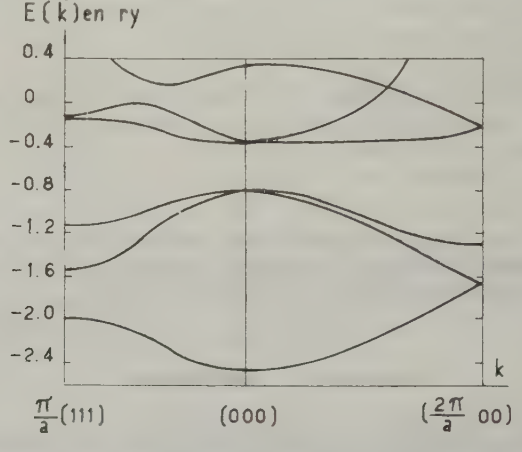


FIG. 9. — *Structure de bandes du* C *diamant* (d'après Kleinman et Philips (4)).

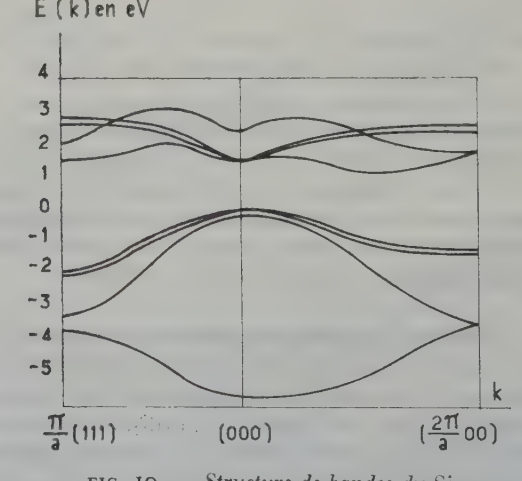


FIG. 10. — *Structure de bandes du* Si (d'après Dresselhaus (3)).

Notons également qu'au centre de la zone de Brillouin, les points de triple dégénérescence, dans le modèle de Morita comme dans le nôtre, sont aux sommets des bandes de valence et de conduction. Or, on admet généralement, depuis les travaux de Herman (3), que pour le C diamant et le Si, le point de triple dégénérescence dans la bande de conduction est en dessous du niveau d'énergie non dégénéré, au centre de la zone de Brillouin. On peut le constater sur les figures 9 et 10 qui représentent la structure de bandes dans les directions [100] et [111] pour le C diamant (résultats de Kleinman et Philips (4)) et pour le Si (Dresselhaus (3)).

Par contre, dans le Ge et l'étain, le point de triple dégénérescence se trouve au-dessus du niveau non dégénéré, pour $\vec{k} = 0$, dans la bande de conduction.

Dans la bande de valence, le point d'énergie maximum se trouve au centre de la zone et est toujours triplement dégénéré, tant que l'on ne tient pas compte du couplage spin-orbite qui lève partiellement la dégénérescence (fig. 10).

La comparaison des figures 6, 9 et 10 fait encore ressortir une différence essentielle : dans notre modèle comme dans celui de Morita (fig. 8), le minimum de la bande de conduction se trouve au centre de la zone de Brillouin tandis que dans les structures calculées par Herman et ses collaborateurs, le minimum se trouve en d'autres points de l'espace réciproque. Ceci semble confirmé par les expériences d'absorption optique (14).

**Conclusion.** — Résumons d'abord les grandes lignes de la discussion que nous venons de faire.

1° En ce qui concerne la bande de valence, on peut conclure que l'allure générale de la bande obtenue, dans notre approximation, présente les mêmes caractéristiques que dans des modèles plus élaborés. Sa largeur, quoi qu'en général trop faible, est du bon ordre de grandeur, de même que la largeur de la bande interdite.

2° En ce qui concerne la bande de conduction, la comparaison est franchement défavorable ; notre modèle donne une bande de conduction en tout semblable à la bande de valence, alors que manifestement, l'expérience et la théorie semblent l'exiger, la bande de conduction devrait être moins large que la bande de valence, son minimum placé probablement ailleurs qu'au centre de la zone de Brillouin, enfin le niveau d'énergie triplement dégénéré pour $\vec{k} = 0$ devrait être en dessous du niveau non dégénéré, au moins pour le C diamant et le Si.

Il faut maintenant tirer les conséquences des résultats obtenus avec nos approximations. La première conséquence intéressante est que nous connaissons les énergies électroniques en fonction des paramètres $\lambda$ et $\varepsilon$. Ces fonctions simples vont nous permettre, dans le chapitre suivant, d'établir une relation quasi linéaire très générale entre l'énergie de cohésion et la largeur de la bande interdite et de prévoir approximativement la variation de $E_g$ en fonction de la pression.

## CHAPITRE II

## ÉNERGIE DE COHÉSION ET LARGEUR DE LA BANDE INTERDITE

Nous avons vu, dans le chapitre précédent que, pour les solides covalents où $\lambda$ est supérieur à $2\varepsilon$, c'est-à-dire pour le diamant, le silicium, le germanium et l'étain gris, la largeur de la bande interdite était donnée par la relation :

$$E_g = 2\lambda - 4\varepsilon. \qquad 2.1$$

Nous allons d'abord montrer qu'il existe dans notre modèle une relation quasi linéaire entre l'énergie de cohésion $E_b$ du cristal et la grandeur $E_g$. Nous étudierons ensuite, semi-quantitativement la variation de $E_g$ avec la pression.

### Section 1. — Relation entre $E_b$ et $E_g$

Manca (11) a remarqué récemment que dans les semi-conducteurs ayant la structure cristalline du diamant, de la blende ou de la wurtzite, il semble exister une relation linéaire (fig. 11) entre l'énergie de cohésion $E_b$ par atome, mesurée expérimentalement et la largeur $E_g$ de la bande interdite, observée par absorption optique.

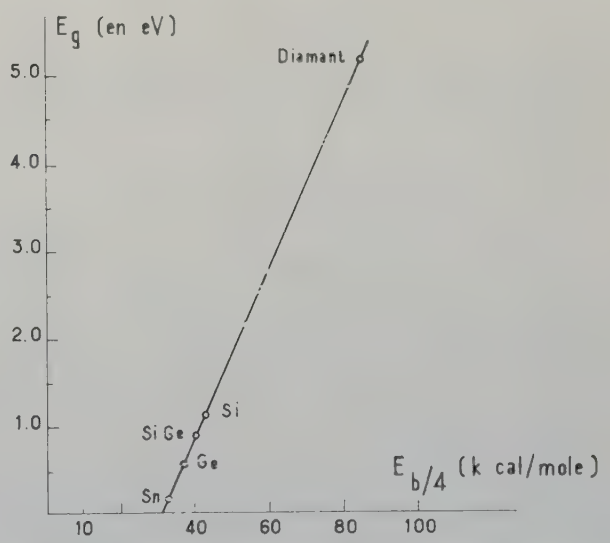


FIG. 11. — *Largeur de la bande interdite* $E_g$ *en fonction de l'énergie de cohésion pour les éléments* $A^{IV}$ *et leurs composés* $A^{IV}$ $B^{IV}$ (d'après Manca (11)).

Les données relatives aux solides covalents du type $A^{IV}A^{IV}$ sont rassemblées dans le tableau IV.

TABLEAU IV

*Valeurs expérimentales de* $E_g$ *et* $E_b$ (en eV).

| | C | Si | Ge | Sn |
|---|---|---|---|---|
| $E_b$ | 14,7 | 7,55 | 6,52 | 5,5 |
| $E_g$ | 5,2 | 1,12 | 0,66 | 0,08 |

La relation linéaire proposée par Manca pour ces éléments est, en électron-volts :

$$E_b = 1{,}85E_g + 5{,}36. \qquad 2.2$$

Nous allons voir qu'on peut s'attendre à une relation de ce genre dans les éléments purs, quand on étudie leurs électrons de valence, comme nous l'avons fait, dans l'approximation des liaisons fortes. Nous discuterons ensuite les valeurs numériques de $E_b$ obtenues dans notre modèle pour le C et le Si.

1.1 **Relation entre $E_g$ et $E_b$.** — Nous avons déjà fait remarquer la symétrie de la figure 4 par rapport à $E = \frac{E_s + E_p}{2}$ qui représente l'énergie moyenne d'un électron de valence dans l'atome libre ; cette symétrie, nous le verrons, est à l'origine de la relation linéaire cherchée, qui est d'ailleurs généralisable à d'autres solides covalents.

*a)* **Expression simplifiée de la relation linéaire.** — Dans l'atome libre, l'énergie des 4 électrons de valence est 2 $(E_s + E_p)$. Dans le cristal (fig. 12), ces électrons se répartissent de la façon suivante : 2 dans la bande plate d'énergie $E_n = E_p - \lambda$, 2 dans la bande large d'énergie moyenne $E_m$. On aura donc pour l'énergie de cohésion :

$$E_b = 2(E_s + E_p) - 2(E_n + E_m). \qquad 2.3$$

A cause de la symétrie de la figure 12, on a la relation :

$$\frac{1}{2} E_g = \frac{1}{2} (E_s + E_p) - E_n \qquad 2.4$$

si bien que :

$$E_b = 2E_g + 2(E_n - E_m). \qquad 2.5$$

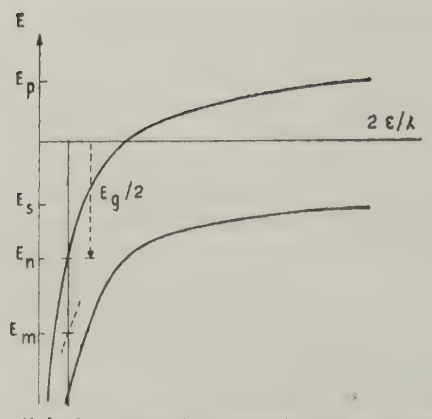


FIG. 12. — *Calcul de l'énergie de cohésion* $E_b$ *en fonction de* $E_g$ (explications dans le texte).

Admettons, en première approximation, que le niveau $E_m$ se trouve au milieu de la bande de valence, dont la largeur constante est $4\varepsilon$ dans ce modèle. On aura alors :

$$E_b = 2E_g + 4\varepsilon. \qquad 2.6$$

Cette relation est bien du type indiqué par Manca (11). En effet, l'énergie de promotion $4\varepsilon$ varie peu d'un élément à l'autre dans la série $A^{IV}$ et est de l'ordre de 5 eV.

*b)* **L'équation 2.6 n'est évidemment qu'approchée.** — En réalité, dans notre modèle, l'énergie $E_m$ ne correspond pas exactement au milieu de la bande de valence. Si l'on groupe les valeurs de l'énergie $x_4$ et $x_6$ relatives au même vecteur d'onde $\vec{k}$ dans les deux demi-bandes larges de valence, $E_m$ sera la valeur moyenne prise sur toute la première zone de Brillouin de l'expression :

$$E_m = \left\langle \frac{2E_p - 4\varepsilon - \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2+4\varepsilon\lambda\varphi} - \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2-4\varepsilon\lambda\varphi}}{2} \right\rangle \qquad 2.7$$

Puisque $\lambda$ est supérieur à $2\varepsilon$, on peut développer chaque radical en puissances de $\varepsilon/\lambda$ et l'on obtient :

$$E_m - E_p = \left\langle -4\varepsilon - 2\lambda - 4\varepsilon \left\{ \frac{\varepsilon}{\lambda} (1-\varphi^2) + o\left(\frac{\varepsilon^3}{\lambda^3}\right) \right\} \right\rangle. \qquad 2.8$$

La moyenne de $\varphi^2$ (relation 1.15) sur toute la zone de Brillouin est égale à 1/4 (*), si bien que l'on a finalement :

$$E_b = 2E_g + 4\varepsilon \left[ 1 + \frac{3\varepsilon}{2(E_g + 4\varepsilon)} + o\left(\frac{\varepsilon^3}{\lambda^3}\right) \right]. \qquad 2.9$$

(*) On sait que $\varphi^2 = \frac{1}{4}\left(1 + \cos\frac{k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + \ldots\right)$. Les termes oscillants sont nuls en moyenne dans la première zone de Brillouin. En effet, si l'on somme $\cos\frac{k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2}\, dk_x$, $dk_y$, $dk_z$ sur une maille élémentaire du réseau réciproque construite sur les vecteurs de base $\left(\frac{4\pi}{a}\ 00\right)$, $\left(0\ \frac{4\pi}{a}\ 0\right)$ et $\frac{2\pi}{a}$ (111), on peut associer à chaque vecteur $(k_x, k_y, k_z)$ un vecteur $\left(k_x + \frac{2\pi}{a}, k_y, k_z\right)$ ; les termes en cos correspondant se compensent donc 2 à 2 et leur somme est nulle (8).

La valeur de $E_b$, extrapolée à $E_g = 0$ est un peu supérieure à $4\varepsilon$. Quant à la pente $\partial E_b/\partial E_g$, elle est à peu près constante et légèrement inférieure à 2. La relation 2.9 n'est donc pas très différente de la relation expérimentale 2.6.

*c)* **Généralisation.** — Une relation linéaire du type 2.6 entre l'énergie de cohésion et la largeur de la bande interdite semble pouvoir être obtenue chaque fois que les liaisons interatomiques auront un caractère fortement covalent de telle sorte que l'intégrale de recouvrement pour une liaison covalente soit grande par rapport à l'énergie de promotion. En effet, si l'on généralise les résultats obtenus pour les éléments $A^{IV}$ à des éléments ayant $p$ électrons de valence par atome, on pourra s'attendre, si la bande interdite est relativement large, à une bande de valence étroite dont l'énergie moyenne variera avec $E_g$ comme l'énergie au sommet de la bande. On aura ainsi d'une manière générale pour $E_g$ suffisamment grand :

$$E_b = \frac{p}{2} E_g + C^{te}. \qquad 2.10$$

2.2 **Discussion.** — Si l'on calcule maintenant l'énergie de cohésion pour le carbone et le silicium à partir des valeurs de $\lambda$ et $\varepsilon$ (tableau I), on trouve en électron-volts par atome :

Carbone : $E_b = 21{,}6$ eV
Silicium : $E_b = 12{,}9$ eV.

Ces valeurs sont sensiblement plus élevées que les valeurs indiquées par Manca (11) (tableau IV). Il est probable que la différence entre les valeurs de $E_b$ calculées dans notre modèle et les valeurs observées vient de l'évaluation de l'intégrale de recouvrement $\lambda$. Nous avons adopté les résultats calculés par Morita (5) (appendice A). Il est possible, comme le suggère Slater (13), que certains de ces résultats soient sujet à caution.

Il faut remarquer par ailleurs que les valeurs « expérimentales » données par divers auteurs pour l'énergie de cohésion $E_b$ ont été déduites de façon indirecte et ne concordent pas absolument. Manca (11) adopte pour le carbone diamant la valeur donnée par Glockler (16), qui concorde avec celle de Pauling (17) mais certains auteurs admettent des énergies de cohésion plus importantes (18).

Signalons enfin que Schmid (19) a calculé théoriquement l'énergie de cohésion du C diamant en appliquant à ce solide covalent une méthode intermédiaire entre celle de Slater-Pauling et de Hund-Mulliken. On sait que la méthode de Slater-Pauling qui généralise celle de Heitler-London mais à partir d'orbitales orthogonales ne réussit pas à expliquer la stabilité du C diamant. Schmid propose de reformuler cette méthode en incluant dans la fonction d'onde une partie ionisée. Malheureusement, les résultats obtenus par Schmid sont peu significatifs car ils comportent une incertitude considérable. Plus récemment, Morita (20) a préconisé l'emploi d'orbitales cristallines semi-localisées dont la détermination repose sur une étude théorique de l'énergie de cohésion. Mais toutes ces méthodes ne permettent pas, semble-t-il, de retrouver une relation générale, pour tous les éléments $A^{IV}$ entre l'énergie de cohésion et la largeur de la bande interdite.

## Section 2. — Élargissement de la bande interdite avec la pression

L'examen de la figure 4 montre que la largeur de la bande interdite $E_g$ croît quand $\lambda$ augmente, c'est-à-dire quand le paramètre cristallin diminue. Si l'on soumet un cristal de C, Si, Ge ou Sn à de fortes pressions hydrostatiques qui ont pour effet de diminuer le paramètre cristallin $a$, on s'attend donc dans notre modèle, à une augmentation de $E_g$. C'est ce qui se passe en fait, du moins quand on considère les déplacements moyens des bandes de valence et de conduction. Nous allons donc évaluer le taux d'élargissement $\partial E_g/\partial P$ d'une manière fort approximative d'ailleurs, et nous comparerons avec les valeurs observées expérimentalement.

2.1 **Calcul du taux d'élargissement.** — D'après la relation 2.1, on peut écrire :

$$\frac{\partial E_g}{\partial a} = 2 \frac{\partial \lambda}{\partial a}. \qquad 2.11$$

Or, l'intégrale de recouvrement $\lambda$ est proportionnelle à :

$$I = Z_{eff} e^2 \int \frac{\psi(\vec{r})\psi(\vec{r} - \vec{d})}{r} d\tau \qquad 2.12$$

où $\vec{d}$ est le vecteur $\frac{a}{4}$ (111) joignant deux premiers voisins et $Z_{eff}$ la charge effective, déterminée par les règles de Slater (21), dans le potentiel de laquelle se trouve placé l'électron *ns* ou *np* de l'élément considéré. D'après les règles de Slater, chaque fonction $\varphi_s$ ou $\varphi_p$ peut s'écrire approximativement sous la forme d'un produit d'une fonction de $r$, $\theta$ et $\varphi$ par l'exponentielle $\mathbf{e}^{-Z_{eff}\frac{r}{n}}$. L'intégrale de recouvrement $\lambda$ pourra donc toujours se mettre sous la forme :

$$\lambda = f(a) \mathbf{e}^{-Z_{eff}\frac{a\sqrt{3}}{4n}} \qquad 2.13$$

puisque $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ est la distance qui sépare deux premiers voisins. Dans 2.13, $a$ sera exprimé en unités atomiques. Supposons que le polynôme $f(a)$ varie beaucoup plus lentement que l'exponentielle. On aura alors approximativement :

$$\frac{\partial \lambda}{\lambda \partial a} = \frac{-Z_{eff}\sqrt{3}}{4n}. \qquad 2.14$$

Introduisons finalement la compressibilité atomique :

$$\chi = \frac{-dV}{V dP} = -\frac{3da}{a dP}. \qquad 2.15$$

Le taux d'élargissement de la bande interdite avec la pression sera donc donné dans notre modèle par l'expression :

$$\frac{\partial E_g}{\partial a} = \frac{Z_{eff}\lambda\chi a\sqrt{3}}{6n}. \qquad 2.16$$

2.2 **Comparaison avec l'expérience.** — Le tableau V indique les résultats que l'on obtient en appliquant la formule 2.16 aux éléments tétravalents $A^{IV}$. Dans ce tableau, les valeurs de $\lambda$ pour C et Si sont empruntées au tableau I, tandis que pour Ge et Sn, $\lambda$ a été évalué d'après les grandeurs de $E_g$ et de $E_v$, déduites de l'expérience. Les valeurs de $\chi$ sont celles de Bardeen et Schockley (22) sauf pour Sn, pour lequel on s'est reporté à Mott et Jones (23). Dans la dernière colonne du tableau V, on a porté les valeurs de $\partial E_g/\partial P$ mesurées par Paul (24) et ses collaborateurs, qui depuis une dizaine d'années font des mesures systématiques de l'influence de la pression sur la largeur de la bande interdite par l'étude de l'absorption optique ou de la conductivité.

TABLEAU V

| | $a$ en Å | $n$ | $Z_{eff}$ | $\chi$ en $10^{-12}$ cm²/dyne | $\lambda$ en eV | $\partial E_g/\partial P$ calc. en $10^{-6}$ eV/kg.cm$^{-2}$ | $\partial E_g/\partial P$ obs. en $10^{-6}$ eV/kg.cm$^{-2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 3,57 | 2 | 3,25 | 0,17 | 7,0 | 3,1 | < 1 |
| Si | 5,43 | 3 | 4,15 | 0,98 | 4,35 | 17 | 1,5 |
| Ge | 5,66 | 4 | 4,45 | 1,26 | 3 | 13 | 12 |
| Sn | 6,49 | 5 | 4,45 | 1,91 | 2,5 | 15 | 5 |

Les valeurs de $\partial E_g/\partial P$, observées figurant dans le tableau V, sont relatives au centre de la zone de Brillouin. On constate que les valeurs théoriques du taux d'élargissement sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales, sauf en ce qui concerne le silicium. En fait, nous ne pouvions guère espérer autre chose qu'un ordre de grandeur, étant donné que :

*a)* Dans le calcul de $\partial E_g/\partial P$, on n'a fait intervenir que la partie exponentielle de $\lambda$.

*b)* Dans ce même calcul, nous avons considéré que les bandes de conduction et de valence s'écartaient symétriquement l'une de l'autre, puisque ceci est imposé par notre modèle. En fait, puisqu'à l'équilibre, l'énergie de cohésion est minimum, il est probable que le sommet de la bande de valence s'abaisse moins sous l'effet de la pression, que ne s'élève le bas de la bande de conduction. Autrement dit, on a $\partial E_g/\partial a < 2\ \partial\lambda/\partial a$. Dans le tableau V, remarquons que mis à part le cas du germanium, les valeurs calculées pour $\partial E_g/\partial P$ sont toutes supérieures aux valeurs observées.

*c)* Enfin, l'approximation des liaisons fortes ne peut donner $\partial E_g/\partial P$ qu'au centre de la zone de Brillouin ; or, il semble bien établi expérimentalement que le taux d'élargissement de la bande interdite n'est pas le même en tous les points de l'espace réciproque. $E_g$ peut même augmenter en un point, et diminuer en un autre. C'est le cas du Si, du Ge. Il est clair que notre modèle ne peut absolument pas rendre compte en détail de la variation de $E_g$ avec la pression, en fonction de $\vec{k}$.

**Conclusion.** — Nous avons étudié dans ce chapitre, deux propriétés physiques reliées à la structure de bandes ; d'une part l'énergie de cohésion, d'autre part l'énergie d'excitation optique mesurée par la largeur de la bande interdite. Nous avons pu retrouver, dans notre modèle, une relation linéaire entre ces deux grandeurs, mais nous avons eu moins de succès en calculant le taux d'élargissement de la bande interdite en fonction de la pression. Cela montre tout simplement que si le modèle que nous avons choisi peut fournir une bonne estimation de grandeurs dont on ne considère que la moyenne dans tout l'espace réciproque, il est incapable de donner des renseignements détaillés pour des propriétés physiques dépendant fortement du vecteur d'onde $\vec{k}$.

## CHAPITRE III

## PROPRIÉTÉS DE SYMÉTRIE DE LA FONCTION D'ONDE

L'un des avantages essentiels du modèle que nous avons choisi est de donner explicitement la fonction d'onde des électrons de valence dans tout l'espace réciproque. Nous allons, dans les deux chapitres qui vont suivre, exploiter cet avantage.

Connaître la fonction d'onde, c'est avoir la possibilité

de déterminer la densité électronique en tout point du cristal : l'objet du chapitre IV sera précisément d'étudier la répartition spatiale des électrons pour en tirer des renseignements sur la nature et l'importance des liaisons et les facteurs de structure.

Dans le présent chapitre, nous nous intéresserons plutôt aux propriétés de symétrie de la fonction d'onde. Celle-ci se présente sous la forme :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{C\sqrt{2N}} \sum_j e^{i\vec{k}\vec{R}_j} \sum_n \left(A_n \psi_{jn} + A'_n \psi'_{jn}\right) \qquad 3.1$$

où les fonctions $\psi_{jn}$ et $\psi'_{jn}$ sont des combinaisons linéaires simples (1.4 et 1.4′) de fonctions atomiques $\varphi_s$ et $\varphi_p$. Il s'agit donc de mettre en évidence les contributions des fonctions $\varphi_s$ et $\varphi_p$ dans $\Psi_{\vec{k}}$, afin de pouvoir déterminer quantitativement, les caractères $s$ et $p$ de la fonction d'onde. Nous pourrons alors étudier les propriétés physiques basées sur des règles de sélection ; nous nous intéresserons surtout aux spectres d'émission X et d'absorption optique.

Dans la première section, nous allons d'abord évaluer les coefficients $A_n$ et $A'_n$ et donner un certain nombre de relations générales qui nous serviront dans ce chapitre et dans le suivant. Nous étudierons ensuite les symétries de $\Psi_{\vec{k}}$ (deuxième section) et en tirerons les conséquences en ce qui concerne les propriétés optiques des solides covalents du type C diamant (troisième section).

## Section 1. — Coefficients $A_n$ et $A'_n$

Ce sont les composantes des vecteurs propres de la matrice $8 \times 8$ :

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & \lambda\alpha_0 & 0 & 0 & 0 \\ \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & 0 & \lambda\alpha_1 & 0 & 0 \\ \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & 0 & 0 & \lambda\alpha_2 & 0 \\ \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & 0 & 0 & 0 & \lambda\alpha_3 \\ \lambda\alpha_0^* & 0 & 0 & 0 & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon \\ 0 & \lambda\alpha_1^* & 0 & 0 & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon \\ 0 & 0 & \lambda\alpha_2^* & 0 & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon \\ 0 & 0 & 0 & \lambda\alpha_3^* & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon \end{vmatrix} \qquad 3.2$$

dont les valeurs propres sont les racines de l'équation séculaire 1.14, c'est-à-dire :

$$\left.\begin{aligned} x_1 \\ x_2 \end{aligned}\right\} = \pm\lambda \text{ (doublement dégénérées)}$$
$$\left.\begin{aligned} x_3 \\ x_4 \end{aligned}\right\} = -2\varepsilon \pm \sqrt{4\varepsilon^2 + \lambda^2 + 4\varepsilon\lambda\varphi}$$
$$\left.\begin{aligned} x_5 \\ x_6 \end{aligned}\right\} = -2\varepsilon \pm \sqrt{4\varepsilon^2 + \lambda^2 - 4\varepsilon\lambda\varphi}. \qquad 3.3$$

Rappelons que :

$$\alpha_n = e^{-i\vec{k}\vec{a}_n}$$

et :

$$\varphi = |f| = \sum_n \frac{\alpha_n}{4}.$$

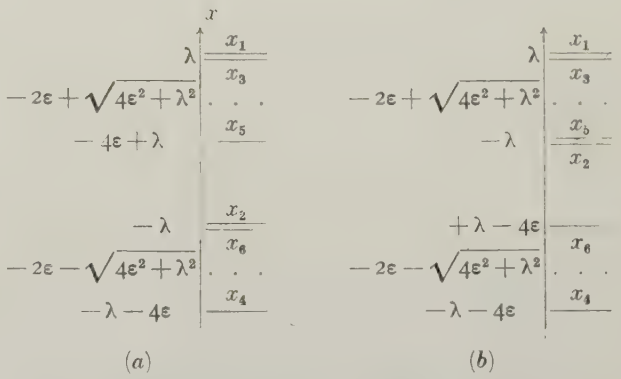


FIG. 13 *a* et *b*. — *Position relative des bandes pour* $\lambda > 2\varepsilon$ *(a) et* $\lambda < 2\varepsilon$ *(b).*

Les figures 13 *a* et *b* montrent schématiquement la position relative des bandes dans les deux cas λ supérieur ou inférieur à 2ε.

Calculer les coefficients $A_n$ et $A'_n$ revient à évaluer, pour les six racines de l'équation séculaire, les mineurs du déterminant 1.12. Les expressions que l'on obtient alors sont d'un emploi difficile, surtout si l'on doit tenir compte du facteur de normalisation :

$$C = \left[\sum_n \frac{\left(A_n^2 + A_n'^2\right)}{2}\right]^{1/2}. \qquad 3.4$$

Or, les coefficients $A_n$ et $A'_n$ satisfont aux 8 équations :

$$xA_n + \lambda\alpha_n A'_n + \varepsilon S = 0 \qquad 3.5$$

$$\lambda\alpha_n^* A_n + xA'_n + \varepsilon S' = 0 \qquad 3.5'$$

où l'on a posé :

$$S = \sum_n A_n \qquad 3.6$$

$$S' = \sum_n A'_n. \qquad 3.6'$$

Ces équations sont remarquablement symétriques et nous démontrerons dans un premier paragraphe qu'elles permettent d'exprimer les coefficients normalisés, au moins dans les bandes larges, sous la forme d'un produit de $S/|S|$ par une fonction simple. Dès lors, chaque fois que l'on aura à étudier une propriété physique où interviendront $|A_n|$ et $|A'_n|$, on utilisera de préférence les

expressions déduites de 3.5 et 3.5′. Cependant, comme nous aurons besoin quelquefois des valeurs de $A_n$ et $A'_n$ en fonction de $\lambda$, $\varepsilon$ et $\vec{k}$, nous indiquerons, dans un deuxième paragraphe, les expressions obtenues à partir du déterminant 1.12.

1.1 **Coefficients $A_n$ et $A'_n$ en fonction de S dans les bandes larges.** — Par élimination de $A_n$ ou $A'_n$ dans les équations 3.5 et 3.5′, on obtient :

$$A_n = \frac{\varepsilon}{\lambda^2 - x^2}(xS - \lambda\alpha_n S') \qquad 3.7$$

$$A'_n = \frac{\varepsilon}{\lambda^2 - x^2}\left(xS' - \lambda\alpha_n^* S\right). \qquad 3.7'$$

Ces expressions n'ont de sens que si $x^2 \neq \lambda^2$, c'est-à-dire dans les bandes larges.

*a)* Précisons tout de suite ce qui se passe dans les bandes plates. Il suffit de remplacer $x$ par $\lambda$ dans 3.5 et 3.5′ ; on devrait avoir alors nécessairement :

$$S = \alpha_n S' \qquad 3.8$$

quel que soit $n$. Ceci est impossible, sauf au point $\vec{k} = 0$ pour lequel tous les $\alpha_n$ sont égaux à 1. Par conséquent, dans les bandes plates, on aura nécessairement :

$$S = S' = 0 \qquad 3.9$$

et :

$$A_n = -\alpha_n A'_n \quad \text{pour} \quad x = +\lambda \qquad 3.10$$

$$A_n = +\alpha_n A'_n \quad \text{pour} \quad x = -\lambda. \qquad 3.11$$

*b)* Revenons maintenant aux bandes larges. En sommant sur $n$ les expressions 3.7 et 3.7′, on obtient :

$$S' = \frac{S}{f}\left[\frac{x^2 + 4\varepsilon x - \lambda^2}{4\varepsilon\lambda}\right] \qquad 3.12$$

$$S = \frac{S'}{f^*}\left[\frac{x^2 + 4\varepsilon x - \lambda^2}{4\varepsilon\lambda}\right]. \qquad 3.13$$

Or, les valeurs de $x$ qui déterminent les bandes larges sont précisément données par les racines de :

$$x^2 + 4\varepsilon x - \lambda^2 = \pm 4\varepsilon\lambda\varphi. \qquad 3.14$$

Dans 3.14, le signe + est relatif au groupe $x_3$, $x_4$, le signe — correspond aux racines $x_5$, $x_6$. Dans tous les calculs ultérieurs, nous serons souvent amenés à distinguer ces deux groupes de racines, mais nous continuerons, le plus souvent possible, d'écrire des formules générales pour les quatre demi-bandes larges avec la même convention de signe. Par conséquent, sauf indication contraire, dans toutes les expressions contenant le signe $\pm$, + correspondra aux demi-bandes $x_3$ et $x_4$, — concernera les demi-bandes $x_5$ et $x_6$.

Utilisant 3.14, avec cette convention de signe, on obtient donc, à partir de 3.12 ou 3.13, le résultat suivant :

$$S' = \pm\frac{\varphi}{f} S. \qquad 3.15$$

On peut alors exprimer les coefficients $A_n$ et $A'_n$ à partir des équations 7, 7′, 14 et 15 :

$$A_n = \frac{S}{4f} \cdot \left[\frac{\pm\lambda\varphi\alpha_n - xf}{\pm\lambda\varphi - x}\right] \qquad 3.16$$

$$A'_n = \frac{-S}{4f} \cdot \left[\frac{\pm x\varphi - f\alpha_n^*}{\pm\lambda\varphi - x}\right]. \qquad 3.16'$$

*c)* Facteur de normalisation. Des équations 3.5 et 3.5′, on peut déduire également les relations suivantes :

$$\lambda^2 \sum_n A_n^2 = x^2 \sum_n A_n'^2 + (4\varepsilon^2 + 2\varepsilon x)\,|S'|^2 \qquad 3.17$$

$$\lambda^2 \sum_n A_n^2 = x^2 \sum_n A_n'^2 + (4\varepsilon^2 + 2\varepsilon x)\,|S|^2. \qquad 3.18$$

Puisque S et S′ ont même module, il en résulte d'abord que :

$$\sum_n |A_n|^2 = \sum_n |A'_n|^2 \qquad 3.19$$

et que par suite :

$$C^2 = \sum_n |A_n|^2 = \frac{2\varepsilon(x + 2\varepsilon)}{\lambda^2 - x^2}\,|S|^2 \qquad 3.20$$

ce que l'on peut encore écrire, en tenant compte de 3.14 :

$$C^2 = -\frac{|S|^2}{2}\left[\frac{x + 2\varepsilon}{\pm\lambda\varphi - x}\right]. \qquad 3.21$$

Les relations 16, 16′ et 21 donnent donc les coefficients $A_n$ et $A'_n$ normalisés sous forme d'un produit de $S/|S|$ par une fonction simple. Chaque fois que les coefficients interviendront par leur module, on utilisera ces relations de préférence aux expressions développées que nous allons maintenant indiquer.

1.2 **Coefficients $A_n$ et $A'_n$ sous forme explicite.** — Nous donnerons leurs valeurs successivement dans les bandes plates, dans les bandes larges et pour les points de la zone de Brillouin où les dégénérescences accidentelles de l'énergie imposent un calcul direct.

a) *Bandes plates.* — Ces coefficients doivent satisfaire aux conditions 9, 10 et 11. Si l'on pose :

$$\beta_n = 1 + \alpha_n - f - f^*\alpha_n \qquad 3.22$$

quantité qui satisfait aux conditions :

$$\alpha_n^*\beta_n = \beta_n^* \qquad 3.23$$

et :

$$\sum_n \beta_n = 4(1 - \varphi^2). \qquad 3.24$$

on obtient ainsi deux vecteurs propres de la matrice 3.2 pour les valeurs propres $+\lambda$ et $-\lambda$ :

| | $A_0$ | $A_1$ | $A_2$ | $A_3$ | $A'_0$ | $A'_1$ | $A'_2$ | $A'_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x = -\lambda$ | $+\beta_0 - 4(1-\varphi^2)$ | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $\beta_3$ | $\beta_0 - 4(1-\varphi^2)$ | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $\beta_3$ |
| $x = +\lambda$ | $-\beta_0 + 4(1-\varphi^2)$ | $-\beta_1$ | $-\beta_2$ | $-\beta_3$ | $\beta_0 - 4(1-\varphi^2)$ | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $\beta_3$ |

Pour ces deux vecteurs propres, le facteur de normalisation vaut :

$$C^2 = 4(1-\varphi^2)(2 - 4\varphi^2 + f + f^*). \qquad 3.26$$

Puisque les valeurs propres $\pm\lambda$ sont doublement dégénérées, il faudrait encore deux vecteurs propres qu'on pourrait choisir orthogonaux aux vecteurs 3.25. Il est inutile de préciser leur forme car nous n'aurons pas à nous en servir.

b) *Bandes larges.* — En calculant les mineurs du déterminant 1.12, on obtient les résultats suivants, pour les valeurs propres non dégénérées.

$$A_n = \lambda x(f^*\alpha_n + f) - 4\varepsilon\lambda\varphi^2 \pm \varphi[4\varepsilon x - \lambda^2(1+\alpha_n)] \qquad 3.27$$

$$A'_n = 4\varepsilon x f^* - \lambda^2(f^* + f\alpha_n^*) \pm \varphi\lambda[x(1+\alpha_n^*) - 4\varepsilon f^*]. \qquad 3.27'$$

TABLEAU VI

*Coefficients pour $k = 0$.*

| | $A_0$ | $A_1$ | $A_2$ | $A_3$ | $A'_0$ | $A'_1$ | $A'_2$ | $A'_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $-\lambda - 4\varepsilon$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $-\lambda$ | 1 | 1 | −1 | −1 | 1 | 1 | −1 | −1 |
| $-\lambda$ | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | −1 |
| $-\lambda$ | 1 | −1 | −1 | 1 | 1 | −1 | −1 | 1 |
| $\lambda - 4\varepsilon$ | 1 | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | −1 |
| $\lambda$ | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | −1 | 1 | 1 |
| $\lambda$ | 1 | −1 | 1 | −1 | −1 | 1 | −1 | 1 |
| $\lambda$ | 1 | −1 | −1 | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 |

Dans ces expressions, les signes + et − sont relatifs aux demi-bandes $x_3$, $x_4$ d'une part et $x_5$, $x_6$ d'autre part.

On remarquera que les coefficients 27 et 27′ s'annulent pour $\varphi = f = \alpha_n = 1$ (centre de la zone de Brillouin) de même que pour $\varphi = f = 0$ (centre des faces carrées de la zone). Cette indétermination provient de la dégénérescence accidentelle des niveaux d'énergie en ces points de l'espace réciproque. Il faut alors chercher directement les vecteurs propres de la matrice 3.2 pour ces valeurs particulières de $k$. Les tableaux VI et VII donnent les coefficients, dans ces deux cas, à un facteur de normalisation près.

Les coefficients des orbitales atomiques $\psi_{jn}$ et $\psi'_{jn}$ dans la fonction d'onde $\Psi_{\vec{k}}$ sont donc maintenant déterminés pour tout point de l'espace réciproque et nous allons pouvoir appliquer ces résultats à l'étude des caractères $s$ et $p$ de la fonction d'onde dans notre modèle.

## Section 2. — Caractères $p$ et $s$ de la fonction d'onde

Pour mettre en évidence la contribution des fonctions atomiques, $s$ et $p$ dans la fonction d'onde $\Psi_{\vec{k}}$, nous écrirons celle-ci sous la forme :

$$\left.\begin{aligned}\Psi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_j e^{-i\vec{k}\vec{R}_j} \\ \left[C_s\varphi_{js} + C'_s\varphi'_{js} + \sum_{i=x,y,z}\left(C_i\varphi_{ji} + C'\varphi'_{ji}\right)\right]\end{aligned}\right\} \qquad 3.28$$

On a posé pour cela :

$$\left.\begin{aligned} C_s &= S/C \\ C_x &= (A_0 - A_1 - A_2 + A_3)/C \\ C_y &= (A_0 - A_1 + A_2 - A_3)/C \\ C_z &= (A_0 + A_1 - A_2 - A_3)/C \end{aligned}\right\} \qquad 3.29$$

et des relations analogues pour les coefficients C′.

Il serait facile de déterminer tous ces coefficients pour une direction quelconque du vecteur d'onde dans

TABLEAU VII

*Coefficients pour $\varphi = 0$.*

| | $A_0$ | $A_1$ | $A_2$ | $A_3$ | $A'_0$ | $A'_1$ | $A'_2$ | $A'_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $-2\varepsilon - \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ | $-\lambda - \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ | $-2\varepsilon$ | $-2\varepsilon$ | $-\lambda - \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ | $-\lambda - \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ | $-2\varepsilon$ | $-2\varepsilon$ | $-\lambda - \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ |
| $-2\varepsilon - \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ | $\lambda - \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ | $-2\varepsilon$ | $-2\varepsilon$ | $\lambda - \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ | $-\lambda + \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ | $+2\varepsilon$ | $2\varepsilon$ | $-\lambda + \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ |
| $-\lambda$ | 1 | 0 | 0 | −1 | 1 | 0 | 0 | −1 |
| $-\lambda$ | 0 | 1 | −1 | 0 | 0 | −1 | 1 | 0 |
| $-2\varepsilon + \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ | $-\lambda + \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ | $-2\varepsilon$ | $-2\varepsilon$ | $-\lambda + \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ | $-\lambda + \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ | $-2\varepsilon$ | $-2\varepsilon$ | $-\lambda + \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ |
| $-2\varepsilon + \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ | $\lambda + \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ | $-2\varepsilon$ | $-2\varepsilon$ | $\lambda + \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ | $-\lambda - \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ | $2\varepsilon$ | $2\varepsilon$ | $-\lambda - \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2}$ |
| $\lambda$ | 1 | 0 | 0 | −1 | −1 | 0 | 0 | 1 |
| $\lambda$ | 0 | 1 | −1 | 0 | 0 | 1 | −1 | 0 |

l'espace réciproque. Notons seulement que, pour la direction [100], l'application des formules 27 et 27′ montre que :

$$C_y = C'_y = C_z = C'_z = 0.$$

La fonction d'onde est alors uniquement formée de fonctions $\varphi_s$ (et $\varphi'_s$) et $\varphi_x$ (et $\varphi'_x$).

Dans la direction [111], on aurait au contraire :

$$C_x = C_y = C_z, \text{ etc.}$$

Mais notre but étant d'étudier les spectres d'émission X ou d'absorption optique, nous voulons surtout connaître pour chaque point de l'espace réciproque le taux global de caractère $p$ et non les valeurs particulières de $C_x$, $C_y$ ou $C_z$. Plus précisément, la probabilité de transition d'un état $s$ à un état $p$ défini par les coefficients $C_x$, $C_y$, $C_z$ sera proportionnelle à la quantité :

$$|C_p|^2 = |C_x|^2 + |C_y|^2 + |C_z|^2. \qquad 3.30$$

C'est donc cette quantité qui définira le taux de caractère $p$ dans la bande, le caractère $s$ étant proportionnel à $|C_s|^2$. Nous allons d'abord montrer que la somme de ces deux quantités est constante et égale à 4 avec ces définitions. Il nous suffira ensuite d'évaluer $|C_s|^2$ dans les bandes plates puis dans les bandes larges ; pour ces dernières, nous ferons le calcul pour $\vec{k} = 0$ et pour les petites valeurs de $|\vec{k}|$ ensuite nous comparerons les grandeurs relatives de $|C_s|^2$ et $|C_p|^2$ dans toute la zone de Brillouin.

2.1 **Valeur de $|C_p|^2$.** — Calculons d'abord $|C_x|^2$ en le mettant sous la forme :

$$|C_x|^2 = \frac{|2A_0 - S + 2A_3|^2}{C^2}. \qquad 3.31$$

En développant, on obtient :

$$\left.\begin{aligned} C^2|C_x|^2 = {} & |S|^2 + 4|A_0|^2 + 4|A_3|^2 \\ & + 4(A_0A_3^* + A_0^*A_3) - 2S(A_0^* + A_3^*) - 2S^*(A_0 + A_3) \end{aligned}\right\} \quad 3.32$$

Les expressions de $|C_y|^2$ et $|C_z|^2$ sont exactement semblables à condition de remplacer l'indice 3 par 2 et 1. Faisons alors la somme 3.30, on aura :

$$C^2|C_p|^2 = 3|S|^2 + 8|A_0|^2 + 4\sum_n |A_n|^2$$
$$+ 4[A_0^*(S - A_0) + \text{c.c}] - 2S(2A_0^* + S^*) - 2S^*(2A_0 + S)$$

c'est-à-dire encore, en tenant compte de 3.19 :

$$C^2|C_p|^2 = -|S|^2 + 4C^2.$$

Puisque $|C_s|^2$ est égal à $|S|^2/C^2$, on a donc démontré que les taux de caractère $s$ et $p$ satisfont à la condition :

$$|C_s|^2 + |C_p|^2 = 4. \qquad 3.33$$

Pour connaître la proportion de caractère $s$ ou $p$ dans la fonction d'onde, il nous suffit maintenant d'évaluer $|C_s|^2$ dans toutes les bandes.

2.2 **Caractère $p$ des bandes plates.** — Puisque $|C_s|^2$ est proportionnel à $|S|^2$, la condition nécessaire et suffisante pour que la fonction d'onde ait un caractère purement $p$ est que la somme des coefficients $A_n$ (ou $A'_n$) soit nulle. Cette condition est toujours vérifiée dans les bandes plates (3.9). Quel que soit $\lambda$ et $\varepsilon$, les bandes plates ont donc toujours un caractère purement $p$.

*a)* Si $\lambda < 2\varepsilon$, ces bandes constituent le haut et le bas de la bande supérieure. En particulier, dans l'état fondamental, il y a deux électrons $p$ dans la bande plate d'énergie $E_p - \lambda$. Par continuité, on peut penser que le caractère $p$ sera prédominant dans la bande large supérieure ; nous le démontrerons plus loin.

*b)* Si $\lambda > 2\varepsilon$, la bande plate d'énergie $E_p - \lambda$ constitue la partie supérieure de la bande de valence. On peut donc penser que par continuité, la bande large de valence aura un caractère $p$ prédominant dans sa partie supérieure ; nous préciserons ce point. Remarquons que si l'on tenait compte des seconds voisins, les bandes plates s'élargiraient pour donner deux bandes étroites. Il est probable que cet élargissement s'accompagne d'une hybridation $s$-$p$ mais que le caractère $p$ reste prédominant dans ces bandes.

2.3 **Bandes larges pour $\vec{k} = 0$.** — Si l'on se reporte au tableau VI qui donne les coefficients $A_n$ et $A'_n$ au centre de la zone de Brillouin, on constate que pour les valeurs propres $\pm\lambda$, triplement dégénérées on a :

$$\left.\begin{aligned} |C_s|^2 &= 0 \\ |C_p|^2 &= 4 \end{aligned}\right\} \qquad 3.34$$

Inversement, pour les racines simples $-4\varepsilon \pm \lambda$, on aura :

$$|C_s|^2 = 4 \qquad |C_p|^2 = 0. \qquad 3.35$$

Par conséquent, suivant que $\lambda$ est supérieur ou inférieur à $2\varepsilon$, nous aurons, au centre de la zone de Brillouin les résultats suivants (fig. 14 *a* et *b*).

*a)* $\lambda > 2\varepsilon$. — Le bas de la bande de valence est à caractère purement $s$ et le haut de cette bande à caractère purement $p$. La situation est exactement semblable dans la bande de conduction. Ce résultat est classique pour la bande de valence, mais pour la bande de conduction, nous avons déjà remarqué que le niveau $s$ non dégénéré devrait, au moins dans le C et le Si, se trouver au-dessus du niveau $p$, triplement dégénéré...

*b)* $\lambda < 2\varepsilon$. — Les deux extrema dans la bande inférieure ont un caractère purement $s$, tandis qu'ils ont un caractère purement $p$ dans la bande supérieure. On peut penser que par continuité, la bande inférieure a un caractère $s$ prédominant ; nous démontrerons cette propriété d'une manière générale.

Auparavant, étudions le comportement de $|C_s|^2$ et $|C_p|^2$ pour les petites valeurs de $|\vec{k}|$.

2.4 **Bandes larges au voisinage de $\vec{k}=0$.** D'après 3.21, la quantité $|C_s|^2$ vaut :

$$|C_s|^2 = \frac{|S|^2}{C^2} = 2\left(\frac{\pm\lambda\varphi - x}{-x-2\varepsilon}\right). \qquad 3.36$$

Nous allons développer cette expression au voisinage de $\vec{k}=0$. En désignant par $k$ le module du vecteur d'onde, on obtient à partir de 1.15 :

$$\varphi \simeq 1 - \frac{k^2a^2}{32} + 0(k^4). \qquad 3.37$$

Pour développer $x$, il est nécessaire de distinguer les deux cas $\lambda$ supérieur ou inférieur à $2\varepsilon$.

*a)* $\lambda > 2\varepsilon$. — Les racines de l'équation séculaire valent alors au second ordre en $k$ :

$$\left.\begin{aligned} x_3 &= -\lambda - \frac{\varepsilon\lambda}{\lambda+2\varepsilon}\frac{k^2a^2}{16} \\ x_5 &= -4\varepsilon + \lambda + \frac{\varepsilon\lambda}{\lambda-2\varepsilon}\frac{k^2a^2}{16} \\ x_6 &= -\lambda - \frac{\varepsilon\lambda}{\lambda-2\varepsilon}\frac{k^2a^2}{16} \\ x_4 &= -4\varepsilon - \lambda + \frac{\varepsilon\lambda}{\lambda+2\varepsilon}\frac{k^2a^2}{16} \end{aligned}\right\} \qquad 3.38$$

Si l'on porte ces expressions dans 3.36 en commençant par les énergies les plus basses, on trouve les résultats suivants :

bas de la bande de valence ($x_4$) :

$$|C_s|^2 = 4 - \frac{\lambda^2}{(\lambda+2\varepsilon)^2}\frac{k^2a^2}{16} \qquad 3.39$$

haut de la bande de valence ($x_6$) :

$$|C_s|^2 = \frac{\lambda^2}{(\lambda-2\varepsilon)^2}\frac{k^2a^2}{16} \qquad 3.40$$

bas de la bande de conduction ($x_5$) :

$$|C_s|^2 = 4 - \frac{\lambda^2}{(\lambda-2\varepsilon)^2}\frac{k^2a^2}{16} \qquad 3.41$$

haut de la bande de conduction ($x_3$) :

$$|C_s|^2 = \frac{\lambda^2}{(\lambda+2\varepsilon)^2}\frac{k^2a^2}{16}. \qquad 3.42$$

Pour $|C_p|^2$, on aurait évidemment les expressions complémentaires en ce sens que $|C_p|^2$ pour $x_3$ est le même que $|C_s|^2$ pour $x_4$, etc.

*b)* $\lambda < 2\varepsilon$. — Les résultats, dans ce cas, diffèrent des précédents uniquement pour $x_5$ et $x_6$ dont les rôles sont inversés. Le haut et le bas de la bande inférieure sont à caractère $s$ prédominant ; $|C_s|^2$ y est voisin de 4 tandis que :

$$|C_p|^2 = \frac{\lambda^2}{(\lambda\pm2\varepsilon)^2}\frac{k^2a^2}{16}. \qquad 3.43$$

Le signe + est relatif au bas de la bande ($x_4$), le signe — à la partie supérieure ($x_6$).

Dans la bande supérieure, inversement, c'est le caractère $s$ qui est de l'ordre de $k^2$, au voisinage du centre de la zone :

$$|C_s|^2 = \frac{\lambda^2}{(\lambda\pm2\varepsilon)^2}\frac{k^2a^2}{16}. \qquad 3.44$$

(+ pour $x_3$, — pour $x_5$).

Ces résultats vont nous permettre dans la prochaine section de prévoir l'allure des spectres optiques, au moins dans leurs parties terminales. Ils n'ont de valeur que pour $k$ suffisamment petit, mais nous allons voir maintenant qu'il est possible de démontrer des résultats généraux valables pour toute la zone de Brillouin, en ce qui concerne la grandeur relative des taux de caractère $s$ ou $p$.

2.5 **Grandeur relative de $|C_s|^2$ et $|C_p|^2$.** — Introduisons le rapport R de ces deux quantités ; compte tenu de 33 et 36, il vaut :

$$R = \frac{|C_p|^2}{|C_s|^2} = \frac{x+4\varepsilon\pm\lambda\varphi}{x-(\pm\lambda\varphi)}. \qquad 3.45$$

Nous allons démontrer, à propos de R les théorèmes suivants :

A) Dans les demi-bandes $x_3$ et $x_4$, R est toujours respectivement supérieur et inférieur à 1, quel que soit $\lambda$ et $\varepsilon$.

B) Si $\lambda$ est inférieur à $2\varepsilon$, R est toujours supérieur à l'unité dans la demi-bande $x_5$ et inférieur à 1 dans la demi-bande $x_6$.

C) Si $\lambda$ est supérieur à $2\varepsilon$, R est supérieur à 1 pour le haut des demi-bandes $x_5$ et $x_6$ et inversement.

THÉORÈME A. — La démonstration en est immédiate ; il suffit en effet de remplacer $x$ par $x_3$ dans 3.45. On obtient :

$$R = \frac{2\varepsilon + \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2+4\varepsilon\lambda\varphi} + \lambda\varphi}{-2\varepsilon + \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2+4\varepsilon\lambda\varphi} - \lambda\varphi} \qquad 3.46$$

expression dont le numérateur est supérieur au dénominateur, quel que soit $\varphi$, $\lambda$ et $\varepsilon$. De même, l'expression 3.45 où l'on a remplacé $x$ par $x_4$, c'est-à-dire :

$$R = \frac{-2\varepsilon + \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2+4\varepsilon\lambda\varphi} - \lambda\varphi}{2\varepsilon + \sqrt{4\varepsilon^2+\lambda^2+4\varepsilon\lambda\varphi} + \lambda\varphi} \qquad 3.47$$

est toujours inférieure à l'unité quel que soit $\lambda$, $\varepsilon$ et $\varphi$. Rappelons que $\varphi$ est compris entre 0 et 1.

THÉORÈMES B ET C. — Considérons maintenant la demi-bande $x_5$. L'expression 3.45 s'écrit dans ce cas :

$$R = \frac{2\varepsilon + \sqrt{4\varepsilon^2 + \lambda^2 - 4\varepsilon\lambda\varphi} - \lambda\varphi}{-2\varepsilon + \sqrt{4\varepsilon^2 + \lambda^2 - 4\varepsilon\lambda\varphi} + \lambda\varphi}. \qquad 3.48$$

Notons d'abord que le radical, figurant dans 3.48, est supérieur à $|\, 2\varepsilon - \lambda\varphi \,|$ quel que soit $\varphi$, $\lambda$ ou $\varepsilon$. La quantité R sera donc supérieure à l'unité si :

$$2\varepsilon - \lambda\varphi > -2\varepsilon + \lambda\varphi$$

soit :

$$4\varepsilon > 2\lambda\varphi. \qquad 3.49$$

Cette condition sera toujours réalisée si $\lambda$ est inférieur à $2\varepsilon$. Dans le cas contraire, elle ne sera satisfaite que pour les petites valeurs de $\varphi$, c'est-à-dire dans le haut de la demi-bande $x_5$.

On ferait un raisonnement analogue pour la demi-bande $x_6$, la condition 3.49 correspondant cette fois à $R < 1$.

Autrement dit, pour $\lambda < 2\varepsilon$, la demi-bande $x_6$ est à caractère $s$ prédominant tandis que pour $\lambda > 2\varepsilon$, le caractère $s$ est plus important que le caractère $p$ pour les petites valeurs de $\varphi$ seulement (bas de la demi-bande).

Les figures 14 *a* et *b* résument ces résultats :

— si $\lambda < 2\varepsilon$ (fig. 14 *b*), la bande inférieure a un caractère $s$ prédominant et la bande large supérieure a un caractère $p$ prédominant, les bandes plates de conduction étant purement $p$ ;

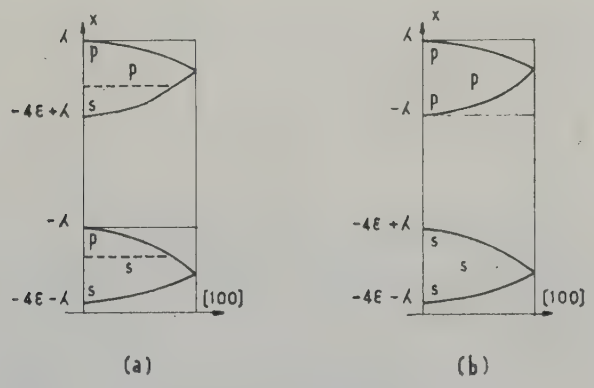


FIG. 14 *a* et *b*. — *Caractères s et p dans les bandes pour* $\lambda > 2\varepsilon$ *(a) et* $\lambda < 2\varepsilon$ *(b).*

— si $\lambda > 2\varepsilon$ (fig. 14 *a*), le caractère $s$ est prédominant dans la partie inférieure de la bande de valence et aussi dans une partie de la demi-bande supérieure allant de $\varphi = 0$ à $\varphi = \frac{2\varepsilon}{\lambda}$. Sur la figure 14 *a*, on a représenté schématiquement par une ligne pointillée la séparation des deux régions à caractère $s$ ou $p$ prédominant. Dans la bande de conduction, seul le bas de la bande est à caractère $s$.

Notons enfin que dans le cas des grands paramètres cristallins, le rapport R du caractère $p$ au caractère $s$ tend vers 0 comme $\lambda^2 (1 - \varphi^2)/16\varepsilon^2$. Les deux états électroniques de la bande de valence sont donc de moins en moins hybridés quand la distance interatomique augmente. A la limite, dans l'atome isolé, on retrouve la configuration électronique stable 2 électrons $s$ et 2 électrons $p$.

## Section 3. — Application aux propriétés optiques

La connaissance des caractères $s$ et $p$ de la fonction d'onde va nous permettre d'étudier l'allure des spectres optiques, pour les solides covalents du type C diamant ($\lambda$ supérieur à $2\varepsilon$). Nous nous intéresserons plus spécialement aux spectres d'émission de rayons X mous et au spectre d'absorption optique. Les premiers correspondent à des transitions de la bande de valence vers des états internes tandis que le spectre d'absorption optique fait intervenir à la fois les états électroniques de valence et de conduction. Étant donné que notre modèle donne de mauvais résultats pour la bande de conduction, il faudra accorder peu de crédit aux prévisions concernant le spectre d'absorption optique. Par contre, l'allure des spectres d'émission X, que nous déterminerons est en assez bon accord avec les données expérimentales relatives au Si et au C diamant.

3.1 **Spectres d'émission X mous.** — L'intensité de ces spectres est à la fois proportionnelle (*) à la densité d'états dans la bande de valence et au caractère $s$ ou $p$ de ces états, suivant que les transitions considérées se font, à partir de la bande de valence, vers des états internes $p$ ou $s$. Nous étudierons surtout les transitions à partir du bas ou du sommet de la bande de valence, c'est-à-dire les parties extrêmes des spectres d'émission X.

*a)* **Densité d'états.** — Désignons par $E_0$ et $E_1$ les énergies minimum et maximum de la bande de valence. Si l'on tient compte des développements 3.38, on aura pour les énergies voisines du bas de la bande :

$$E = E_0 + \frac{\varepsilon\lambda}{2\varepsilon + \lambda}\frac{k^2a^2}{8}. \qquad 3.50$$

(*) En fait, l'intensité des photons émis est aussi inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre les états initial et final de la transition. Mais cette différence est grande par rapport à la largeur de la bande de valence ; elle variera donc très peu dans la bande.

La densité des états de bas de bande sera donc, compte tenu du spin :

$$n(E) = \frac{32}{\pi^2}\left(\frac{2\varepsilon+\lambda}{2\varepsilon\lambda}\right)^{3/2}\sqrt{E-E_0}. \qquad 3.51$$

Pour les états du sommet de la bande, on aurait, d'une façon analogue :

$$E = E_1 - \frac{\varepsilon\lambda}{\lambda-2\varepsilon}\frac{k^2a^2}{8} \qquad 3.52$$

avec une densité d'états :

$$n(E) = \frac{32}{\pi^2}\left(\frac{\lambda-2\varepsilon}{2\varepsilon\lambda}\right)^{3/2}\sqrt{E_1-E}. \qquad 3.53$$

Nous n'avons pas calculé la densité d'états dans toute la bande de valence, puisque aussi bien nous cherchons seulement à déterminer l'allure des spectres optiques, pour les quatre éléments $A^{IV}$, sans préciser les valeurs numériques de $\lambda$ et $\varepsilon$. Remarquons seulement que, un peu avant le milieu de la bande, pour $\varphi = 0$, la densité d'états passera par un minimum, étant donné la structure de bandes, représentée figure 6.

*b)* **Spectre d'émission $L_{2,3}$.** — Pour le silicium, par exemple, ce spectre d'émission correspond à des transitions vers la bande étroite $2p$. Son intensité sera donc proportionnelle au caractère $s$ de la bande de valence, c'est-à-dire à la quantité $|C_s|^2$. Nous avons démontré dans la section précédente que $|C_s|^2$ était voisin de 4 pour les états d'énergie voisine de $E_0$ et proportionnel à $k^2$ pour les états du haut de la bande de valence. Plus précisément, pour E voisin de $E_1$, on aura en tenant compte de 3.40 :

$$|C_s|^2 = \frac{\lambda}{2\varepsilon(\lambda-2\varepsilon)}(E_1-E). \qquad 3.54$$

D'autre part, nous avons vu également que le caractère $s$ est prépondérant dans la partie inférieure de la bande de valence, mais il faut remarquer que la densité d'états diminue vers le milieu de la bande. En conséquence, la courbe d'intensité du spectre d'émission $L_{2,3}$ présentera l'allure suivante : du côté des basses énergies, la courbe commence avec une pente proportionnelle à :

$$\frac{128}{\pi^2}\left(\frac{2\varepsilon+\lambda}{2\varepsilon\lambda}\right)^{3/2}\sqrt{E-E_0} \qquad 3.55$$

et présente un pic très accusé dans la première partie du spectre. Ce pic sera plus marqué et plus proche de la limite inférieure du spectre pour les éléments $A^{IV}$ de moindre nombre atomique. Du côté des hautes énergies, la courbe d'intensité des rayons X présentera une queue dont la pente sera proportionnelle à :

$$\frac{8}{\pi^2\varepsilon^2}\left(\frac{\lambda-2\varepsilon}{2\varepsilon\lambda}\right)^{1/2}(E_1-E)^{3/2}. \qquad 3.56$$

La figure 15 *a* représente schématiquement cette courbe d'intensité. Comparons avec le spectre obtenu récemment par Crisp et Williams (13) (fig. 15 *b*) spectre qui diffère assez peu des premiers résultats de Skinner (25) et de Coster et Hof (26). On constate que l'allure générale est la même, mais que la courbe expérimentale possède plusieurs maxima secondaires dont notre modèle, trop approximatif, ne peut évidemment rendre compte. La bande expérimentale comporte une queue aux basses énergies : on attribue cette partie de la courbe à l'élargissement par effet Auger.

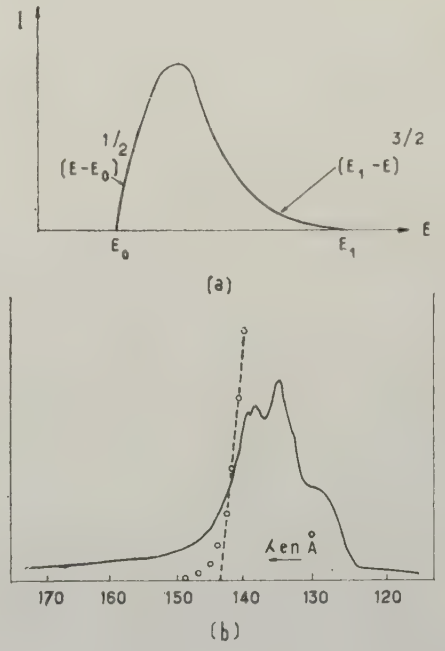


FIG. 15 *a*. — *Spectre d'émission* $L_{2,3}$. *Courbe théorique.*

FIG. 15 *b*. — *Spectre d'émission* $L_{2,3}$ *pour le* Si (d'après Crisp et Williams). *L'intersection de la droite avec l'axe donne la limite inférieure de la bande dans l'hypothèse où* I *est en* $\sqrt{E-E_0}$.

*c)* **Spectre d'émission K ou $L_1$.** — Ce spectre correspond aux transitions de la bande de valence vers des états internes $1s$ ou $2s$ ; il mesurera donc le caractère $p$ de la bande de valence. D'après les résultats établis dans la section 2 de ce chapitre, la courbe d'intensité (fig. 16 *b*) devrait présenter un pic très aigu pour $E = E_1$, à cause de la bande plate $E = E_1$, dont le caractère est purement $p$, puis un maximum secondaire très marqué. pour E voisin de $E_1$. Elle présentera par contre, du côté des basses énergies, une queue dont la pente est en $(E - E_0)^{3/2}$.

Ces caractéristiques de la courbe d'intensité se retrouvent *grosso modo* dans les spectres d'émission K observés par différents auteurs. Les figures 16 *a* et *c* représentent ces spectres pour le C diamant (d'après Chalklin) et le Si

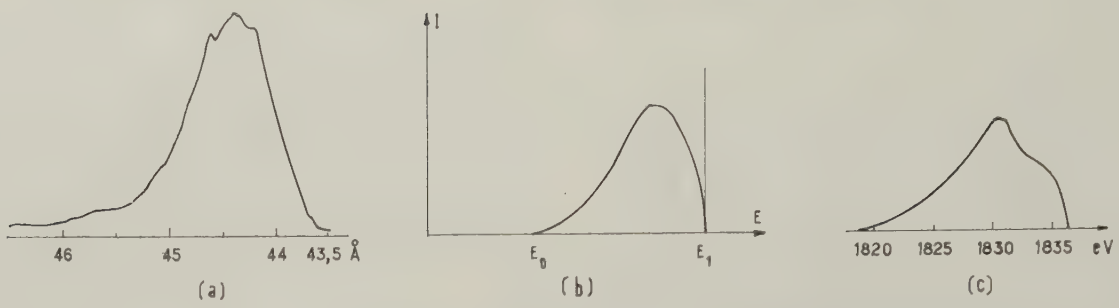


FIG. 16 *a*. — *Spectre d'émission* K *pour le diamant* (d'après Chalklin).

FIG. 16 *b*. — *Spectre d'émission* K. *Courbe théorique.*

FIG. 16 *c*. — *Spectre d'émission* K pour le Si (d'après Farineau (35)).

(d'après Farineau). Les courbes d'intensité expérimentales présentent effectivement un maximum du côté des hautes énergies : le haut de la bande de valence a donc un caractère *p* prépondérant. Cependant, on ne trouve pas deux maxima comme dans la courbe théorique ; c'est que la bande plate que donne notre modèle comme d'ailleurs la méthode cellulaire n'est qu'une approximation. Si l'on tient compte des seconds voisins dans l'approximation des liaisons fortes, cette bande s'élargit plus ou moins, probablement plus dans le Si que dans le C.

3.2 **Absorption optique.** — Seront absorbés les photons dont l'énergie et le vecteur d'onde correspondent à des transitions de la bande de valence vers la bande de conduction. L'intensité de rayonnement absorbé sera proportionnelle aux densités d'états initial et final et à la somme des produits $|C_s|^2_i . |C_p|^2_f$ et $|C_s|^2_f . |C_p|^2_i$, *i* et *f* désignant les états initial et final. De plus, elle sera inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre les états initial et final. Si l'on tient compte de ces trois éléments, en se référant à la figure 14 *a*, on peut prévoir que, dans notre modèle, la courbe d'absorption aura l'allure suivante (fig. 17 *a*).

Du côté des basses énergies, pour $h\nu_0$ peu supérieur à $E_g$, la courbe présentera un pic très marqué puisque les états électroniques de valence ont un caractère purement *p* (bande plate) tandis que les états du bas de la bande de conduction ont un caractère *s* prédominant. L'intensité diminue ensuite à cause des règles de sélection (la proportion de caractère commun aux états initial et final augmente) et à cause de l'augmentation d'énergie de la transition. Après un palier plus où moins régulier, autour de $h\nu_1 = E_g + 4\varepsilon$, la courbe présentera un deuxième maximum correspondant aux transitions des états *s* du bas de la bande de valence vers les états *p* du haut de la bande de conduction. Ce maximum, qui se produit pour des énergies voisines de $h\nu_2 = E_g + 8\varepsilon$, sera moins marqué que le précédent parce que la différence d'énergie entre les états initial et final est plus grande dans ce cas (fig. 17 *a*).

Des mesures systématiques du coefficient d'absorption ont été faites récemment par différents auteurs (36). La figure 17 *b* reproduit les résultats de Philipp et Taft relatifs au Si. L'existence d'un pic très aigu aux environs de 4 eV montre que l'absorption la plus importante n'est pas due aux transitions directes à partir du sommet de la bande de valence au bas de la bande de conduction : il y a donc inversion des niveaux *s* et *p* (triplement dégénéré) dans la bande de conduction. Notons également la queue d'absorption dans les grandes fréquences qui est liée à l'existence d'un continuum des états de la bande de conductibilité dont ne peut rendre compte l'approximation des liaisons fortes.

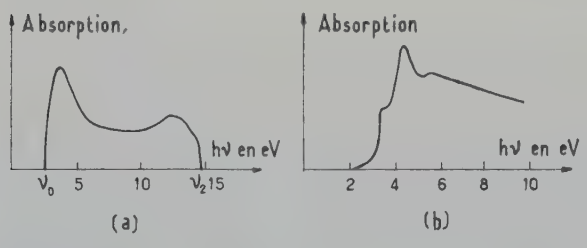


FIG. 17 *a* et *b*. — *Coefficient d'absorption optique dans le* Si.

*a)* Courbe théorique.
*b)* Résultats de Philipp et Taft.

**Conclusion.** — L'étude des symétries angulaires de la fonction d'onde électronique est possible, dans notre modèle, pour tous les états électroniques de valence et de conduction en fonction des paramètres $\lambda$ et $\varepsilon$. En particulier, pour les petites valeurs de $\vec{k}$, on a pu donner pour les taux de caractères *s* et *p*, des relations qui permettent de prévoir assez exactement l'allure des spectres d'émission X et d'absorption optique. La comparaison avec les courbes d'intensité expérimentales montre que l'accord est assez bon pour les spectres d'émission X qui donnent des renseignements sur la

seule bande de valence. Le modèle que nous avons choisi n'est donc pas mauvais pour l'étude des états fondamentaux. Par contre, les états excités de la bande de conduction devraient, semble-t-il, avoir un caractère $p$ dans le bas de la bande et non le caractère $s$ que prévoit notre modèle. On ne peut donc accorder beaucoup de crédit aux résultats obtenus concernant la bande de conduction.

## CHAPITRE IV

## DENSITÉ ÉLECTRONIQUE ET FACTEURS DE STRUCTURE

Dans le chapitre précédent, nous avons utilisé les coefficients $A_n$ et $A'_n$ qui déterminent la fonction d'onde totale, pour en étudier les propriétés de symétrie et prévoir l'allure des spectres optiques. Nous allons maintenant nous servir de ces coefficients pour décrire d'autres propriétés physiques directement liées à la répartition spatiale des électrons dans le cristal. Nous étudierons en particulier la nature et l'importance des liaisons covalentes dans les éléments du type C diamant ainsi que leurs facteurs de diffusion des rayons X.

Dans ce but, nous écrirons d'abord l'expression générale de la densité électronique en y distinguant les contributions « liante » et « antiliante » (section 1). En effectuant les calculs pour tous les états électroniques, on aboutit au résultat essentiel suivant : si $\lambda$ est supérieur à $2\varepsilon$, c'est le cas des solides qui nous intéressent, la bande de valence est entièrement « liante » et la bande de conduction est « antiliante » (section 2). Au contraire, si $\lambda$ est inférieur à $2\varepsilon$, les bandes d'énergie sont « liantes » dans leur partie inférieure et antiliantes dans leur partie supérieure ; cette situation est d'ailleurs celle des cristaux à 1 atome par maille, traités dans l'approximation des liaisons fortes (section 3). Connaissant alors quantitativement l'importance des liaisons, nous pourrons faire une estimation des facteurs de diffusion des rayons X dans des éléments $A^{IV}$ (section 4).

### Section 1. — Expression générale de la densité électronique

La densité de charge en un point $\vec{r}$ sera en unités atomiques :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{2}{8\pi^3}\int \rho_{\vec{k}}(\vec{r})\,d^3k \qquad 4.1$$

où l'on a posé :

$$\rho_{\vec{k}}(\vec{r}) = |\,\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})\,|^2. \qquad 4.2$$

Dans 4.1, la sommation est faite sur toute la zone de Brillouin, la fonction $\Psi_{\vec{k}}$ est normalisée dans l'unité de volume qui contient 2 N atomes, enfin le facteur 2 provient de la dégénérescence de spin.

Si l'on considère un point de la région comprise entre les atomes $\vec{R}_j$ et $\vec{R}'_j$ où les fonctions d'ondes autres que $\psi_{j0}$ et $\psi'_{j0}$ ont une amplitude négligeable, on pourra écrire avec une bonne approximation :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{C\sqrt{2N}}\,e^{i\vec{k}\vec{R}_j}\left(A_0\psi_{j0} + A'_0\psi_{j0}\right). \qquad 4.3$$

Introduisons alors les orbitales « liante » et « antiliante » $\Phi_+$ et $\Phi_-$ définies par :

$$\Phi_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{j0} \pm \psi'_{j0}\right). \qquad 4.4$$

Nous allons écrire l'expression 4.1 en fonction des $\Phi_\pm$ puis tenant compte des relations entre les coefficients $A_n$ et $A'_n$, établies dans le chapitre précédent, nous verrons ce que devient cette expression dans les bandes plates et dans les bandes larges.

1.1 **Densité électronique.** — Compte tenu de 4.4, la densité électronique pour les électrons de vecteur d'onde $\vec{k}$ s'écrira :

$$\rho_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{4N}\left[\frac{|A_0+A'_0|^2}{C^2}\Phi_+^2(\vec{r}) + \frac{|A_0-A'_0|^2}{C^2}\Phi_-^2(\vec{r}) + \frac{(A_0+A'_0)(A_0^*-A_0'^*)+\text{c.c.}}{C^2}\Phi_+\Phi_-\right] \qquad 4.5$$

Il reste à sommer cette expression sur toute la première zone de Brillouin pour obtenir la densité électronique totale en un point $\vec{r}$ de la région comprise entre $\vec{R}_j$ et $\vec{R}'_j$. Nous écrirons, en tenant compte de la dégénérescence due au spin :

$$\rho(\vec{r}) = T_1\Phi_+^2(\vec{r}) + T_2\Phi_-^2(\vec{r}) + T_3\Phi_+(\vec{r})\Phi_-(\vec{r}) \qquad 4.6$$

avec :

$$T_1 = \frac{1}{8\pi^3 N}\int \frac{|A_0+A'_0|^2}{2C^2}\,d^3k \qquad 4.7$$

$$T_2 = \frac{1}{8\pi^3 N}\int \frac{|A_0-A'_0|^2}{2C^2}\,d^3k \qquad 4.8$$

$$T_3 = \frac{1}{8\pi^3 N}\int \frac{(A_0+A'_0)(A_0^*-A_0'^*)+\text{c.c.}}{2C^2}\,d^3k. \qquad 4.9$$

La sommation sera faite sur toute la zone de Brillouin, pour chaque bande d'énergie. Si l'évaluation de ces trois termes montre que $T_1$ est prépondérant, la bande ou, éventuellement, la partie de la bande correspondante sera plutôt « liante » ; dans le cas contraire, $T_2 > T_1$, elle serait « antiliante ». Nous montrerons que le terme $T_3$ est constamment nul dans notre modèle.

Pour résoudre rigoureusement le problème, il faudrait évaluer $T_1$, $T_2$ en fonction de $\lambda$ et $\varepsilon$ pour chacune des six valeurs de $x$. C'est possible pour les bandes plates où le résultat est simple. Mais, pour les bandes larges, l'intégration en $\vec{k}$ n'est possible que numériquement car 7, 8 et 9 contiennent des intégrales elliptiques. Or, nous voulons obtenir des résultats généraux sans fixer de valeurs numériques pour $\lambda$ et $\varepsilon$. Nous ferons donc des développements limités en puissances de $\lambda/2\varepsilon$ ou de $2\varepsilon/\lambda$ suivant que $\lambda$ est inférieur ou supérieur à $2\varepsilon$. Précisons d'abord la forme de $T_1$, $T_2$ et $T_3$ pour les bandes plates et pour les bandes larges.

1.2 **Densité électronique dans les bandes plates.** — Nous avons vu au chapitre précédent (3.10 et 3.11) que l'on a pour $x = \pm\lambda$ :

$$A_0 = \mp A_0'. \qquad 4.10$$

Il en résulte immédiatement que $T_3$ est toujours nul et que d'autre part, $T_2$ est nul pour $x = -\lambda$ tandis que $T_1 = 0$ pour $x = +\lambda$. Autrement dit, la bande plate d'énergie $E_p - \lambda$ qui contient deux électrons $p$ aux basses températures, est entièrement liante. Cette bande plate fait partie de la bande de valence pour $\lambda > 2\varepsilon$ ; elle constitue le bas de la bande supérieure pour $\lambda < 2\varepsilon$.

Inversement, la bande plate d'énergie $E_p + \lambda$ qui, dans notre modèle, se trouve toujours en haut de la bande de conduction est entièrement « antiliante ».

Évaluons $T_1$ en tenant compte de 3.25 :

$$|A_0 + A_0'|^2 = 2(2 - 4\varphi^2 + f + f^*)^2 \qquad 4.11$$

avec :

$$C^2 = 4(1 - \varphi^2)(2 - 4\varphi^2 + f + f^*). \qquad 4.12$$

On aura donc, en se rappelant que la bande plate est doublement dégénérée :

$$T_1 = \frac{2}{8\pi^3 N}\int \frac{2 - 4\varphi^2 + f + f^*}{4(1-\varphi^2)}\, d^3k. \qquad 4.13$$

Or :

$$\varphi^2 = \frac{1}{4}\left[1 + \cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} + \ldots\right] \qquad 4.14$$

et :

$$f + f^* = \frac{1}{2}\left[1 + \cos\frac{(k_x + k_y)a}{2} + \ldots\right]. \qquad 4.15$$

Par conséquent :

$$T_1 = \frac{1}{8\pi^3 N}\int \frac{3 - \cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} - \ldots - \sin\frac{k_x a}{2}\sin\frac{k_y a}{2}\ldots}{3 - \cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} - \ldots}\, d^3k. \qquad 4.16$$

Dans l'intégrale 4.16, les termes en sin antisymétriques par rapport aux plans principaux du cube ne contribuent pas à l'intégration, de telle sorte que :

$$T_1 = 1. \qquad 4.17$$

On aurait naturellement un résultat analogue pour $T_2$ dans la bande plate $x = +\lambda$.

1.3 **Expression de $\vec{\rho}(r)$ dans les bandes larges.** — Il s'agit d'exprimer $A_0 + A_0'$ et $A_0 - A_0'$ en fonction de $x$ et de S ; ceci est immédiat à partir des équations 3.5 et 3.5′ appliquées à $A_0$ et $A_0'$ :

$$A_0 x + A_0'\lambda + \varepsilon S = 0$$
$$A_0\lambda + A_0' x + \varepsilon S' = 0.$$

On en déduit :

$$A_0 + A_0' = \frac{-\varepsilon(S + S')}{\lambda + x} \qquad 4.18$$

$$A_0 - A_0' = \frac{\varepsilon(S - S')}{\lambda - x}. \qquad 4.19$$

Utilisant le fait que S et S′ ont même module, on constate d'abord que le terme $T_3$ est identiquement nul, puisque :

$$(S + S')(S^* - S'^*) + \text{c.c} = 0.$$

D'autre part, les relations 3.15, 3.20, 4.18 et 4.19 donnent pour $T_1$ et $T_2$ :

$$T_1 = \frac{1}{8\pi^3 N}\frac{\varepsilon}{4}\int \frac{(\lambda - x)[2\varphi \pm (f + f^*)]}{(\lambda + x)(x + 2\varepsilon)\varphi}\, d^3k \qquad 4.20$$

$$T_2 = \frac{1}{8\pi^3 N}\frac{\varepsilon}{4}\int \frac{(\lambda + x)[\pm (f + f^*) - 2\varphi]}{(x - \lambda)(x + 2\varepsilon)\varphi}\, d^3k. \qquad 4.21$$

Dans 4.20 et 4.21, le signe + est relatif aux demi-bandes $x_3$ et $x_4$, le signe − aux demi-bandes $x_5$ et $x_6$. Reste à évaluer $T_1$ et $T_2$ pour ces quatre demi-bandes dans les deux types de solides correspondant à $\lambda$ supérieur ou inférieur à $2\varepsilon$.

## Section 2. — Liaisons et antiliaisons dans le cas $\lambda > 2\varepsilon$

Comme nous l'avons fait remarquer précédemment, l'intégration en $\vec{k}$ dans 4.20 et 4.21, n'est possible que numériquement. Pour ne pas perdre la généralité des résultats, nous allons développer $x$ en puissances de

$u = 2\varepsilon/\lambda$, en nous bornant au second ordre. Considérons d'abord la bande de valence.

2.1 **Bande de valence.** — Nous savons déjà que les deux électrons $p$ de la bande plate sont entièrement dans l'orbitale de liaison ($T_1 = 1$). Étudions maintenant les demi-bandes larges qui correspondent aux racines :

$$x_4 = -\lambda\left[u + \sqrt{1 + 2u\varphi + u^2}\right] \qquad 4.22$$

$$x_6 = -\lambda\left[u + \sqrt{1 - 2u\varphi + u^2}\right] \qquad 4.23$$

c'est-à-dire, en nous arrêtant au second ordre en $u$ :

$$x_4 = -\lambda\left[1 + u(1+\varphi) + \frac{u^2}{2}(1-\varphi^2)\right] + \lambda o(u^3) \qquad 4.24$$

$$x_6 = -\lambda\left[1 + u(1-\varphi) + \frac{u^2}{2}(1-\varphi^2)\right] + \lambda o(u^3). \qquad 4.25$$

*a)* **Demi-bande inférieure $x_4$.** — Le calcul de l'expression :

$$\frac{2\varepsilon(\lambda - x_4)}{(\lambda + x_4)(x_4 + 2\varepsilon)} = \frac{u(1 - x_4/\lambda)}{(1 + x_4/\lambda)(x_4/\lambda + u)}$$

montre que $T_1$ peut finalement s'écrire :

$$T_1(x_4) = \frac{1}{8\pi^3 N} \times \frac{1}{4}\int \frac{2\varphi + f + f^*}{\varphi(1+\varphi)}\, d^3k - o(u^2) \qquad 4.26$$

tandis que le facteur qui intervient dans $T_2$, soit :

$$\frac{2\varepsilon(x_4 + \lambda)}{(x_4 - \lambda)(x_4 + 2\varepsilon)} = \frac{u(1 + x_4/\lambda)}{(x_4/\lambda - 1)(x_4/\lambda + u)}$$

est du second ordre en $u^2$, si bien que :

$$T_2(x_4) = \frac{1}{8\pi^3 N}\frac{u^2}{8}\int \frac{2\varphi - (f + f^*)}{2\varphi}(1+\varphi) d^3k. \qquad 4.27$$

$T_2$ est donc nettement inférieur à $T_1$ quand $\lambda > 2\varepsilon$ et la demi-bande inférieure de valence est « liante ».

*b)* **Demi-bande supérieure $x_6$.** — Il en est de même pour la demi-bande $x_6$. On trouverait en effet en utilisant le développement 4.25 :

$$T_1(x_6) = \frac{1}{8\pi^3 N} \times \frac{1}{4}\int \frac{2\varphi - (f^* + f)}{\varphi(1-\varphi)}\, d^3k - o(u^2) \qquad 4.28$$

$$T_2(x_6) = \frac{1}{8\pi^3 N} \times \frac{u^2}{8}\int \frac{2\varphi + f + f^*}{2\varphi}(1-\varphi) d^3k. \qquad 4.29$$

Ici encore, $T_2$ est nettement inférieur à $T_1$ et la demi-bande supérieure de valence est également « liante ». Il est possible de calculer les termes $T_1$ et $T_2$ pour toute la bande de valence en associant deux à deux les intégrales précédentes.

*c)* **Bande de valence complète.** — Le coefficient $T_1$ lié à l'orbitale de liaison dans la bande de valence peut s'écrire, en effet :

$$T_{1v} = T_1(x_4) + T_1(x_6) = \frac{1}{8\pi^3 N} \times \frac{1}{2}\int \frac{2 - f - f^*}{1 - \varphi^2}\, d^3k - o(u^2) \qquad 4.30$$

c'est-à-dire en tenant compte de 4.14 et 4.15 :

$$T_{1v} = \frac{1}{8\pi^3 N}\int \frac{3 - \cos(k_x + k_y)a/2 - \ldots}{3 - \cos k_x a/2 \cos k_y a/2 \ldots}\, d^3k - o(u^2).$$

Négligeant les termes en $\sin\frac{k_x a}{2}\sin\frac{k_y a}{2}$, etc. qui ne contribuent pas à l'intégration, on obtient :

$$T_{1v} = 1 - o(u^2). \qquad 4.31$$

Quant au coefficient lié à l'orbitale d'antiliaison, il vaudra :

$$T_{2v} = T_2(x_4) + T_2(x_6) = \frac{1}{8\pi^3 N}\frac{u^2}{8}\int (2 - f - f^*) d^3k$$

soit encore :

$$T_{2v} = \frac{1}{8\pi^3 N}\frac{u^2}{16}\int \left(3 - \cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} - \ldots\right) d^3k.$$

En effectuant l'intégration sur une maille du réseau réciproque (cf. note du chap. II), on trouve :

$$T_{2v} = \frac{3u^2}{16}. \qquad 4.32$$

La bande de valence est donc presque entièrement liante (*). Il est clair qu'inversement, la bande de conduction sera pratiquement antiliante ; nous allons indiquer rapidement les résultats qui la concernent.

2.2 **Bande de conduction.** — Dans la bande de conduction, les valeurs de l'énergie sont données par :

$$x_3 = \lambda\left[-u + \sqrt{1 + 2u\varphi + u^2}\right] \qquad 4.33$$

$$x_5 = \lambda\left[-u + \sqrt{1 - 2u\varphi + u^2}\right] \qquad 4.34$$

c'est-à-dire encore :

$$x_3 = \lambda\left[1 - u(1-\varphi) + \frac{u^2}{2}(1-\varphi^2)\right] + \lambda o(u^3) \qquad 4.35$$

$$x_5 = \lambda\left[1 - u(1+\varphi) + \frac{u^2}{2}(1-\varphi^2)\right] + \lambda o(u^3). \qquad 4.36$$

Tous calculs faits, les termes en $T_1$ valent :

$$T_1(x_3) = \frac{1}{8\pi^3 N}\frac{u^2}{8}\int \frac{(2\varphi + f + f^*)}{2\varphi}(1-\varphi) d^3k \qquad 4.37$$

$$T_1(x_5) = \frac{1}{8\pi^3 N}\frac{u^2}{8}\int \frac{(2\varphi - f - f^*)}{2\varphi}(1+\varphi) d^3k. \qquad 4.38$$

(*) Nous n'avons pas précisé le terme en $u^2$ dans $T_{1v}$ ; pour le calculer, il faut tenir compte des termes en $u^3$ dans 4.24 et 4.25. On trouve alors $-3u^2/16$, comme on pouvait s'y attendre.

En associant ces deux intégrales, on aura pour le coefficient $T_{1c}$ lié à l'orbitale de liaison dans la bande de conduction :

$$T_{1c} = T_1(x_3) + T_1(x_5) = \frac{3u^2}{16}. \qquad 4.39$$

Inversement, le coefficient $T_{2c}$ caractérisant le nombre d'états électroniques « antiliants » par liaison dans la bande large de conduction, vaudra :

$$T_{2c} = 1 - \frac{3u^2}{16}. \qquad 4.40$$

La bande de conduction est donc presque entièrement antiliante dans les mêmes proportions d'ailleurs que la bande de valence est liante.

Remarquons enfin que le nombre d'électrons liants par liaison dans la bande de valence, soit $2\text{-}3u^2/16$, est d'autant plus grand que $\lambda$ est grand : il augmentera donc de l'étain au C diamant, ce qui est en accord avec la stabilité croissante de ces solides depuis Sn jusqu'à C. Numériquement, on peut évaluer ce nombre d'électrons de liaison pour le C et le Si, en tenant compte des valeurs de $\lambda$ et $\varepsilon$ du tableau I. On aura pour le C, 1,93 électron par liaison et 1,91 pour le Si.

Ces valeurs numériques qui ne donnent guère qu'un ordre de grandeur sont cependant significatives du résultat général que nous avons démontré, dans ce modèle, pour $\lambda > 2\varepsilon$ : la bande de valence est presque entièrement liante. Nous allons voir maintenant que la situation est toute différente dans le cas où $\lambda$ est inférieur à $2\varepsilon$.

## Section 3. — Liaisons et antiliaisons dans le cas $\lambda < 2\varepsilon$

Nous avions démontré que les bandes plates $x = \pm\lambda$ étaient respectivement antiliante et liante : ce résultat reste vrai pour $\lambda$ inférieur à $2\varepsilon$ mais dans ce cas, la bande plate liante est en bas de la bande supérieure, la bande plate antiliante est à son sommet. On peut penser que par continuité la bande large supérieure sera antiliante dans le haut de la bande et liante dans le bas. C'est effectivement ce qui se produit non seulement dans la bande supérieure, mais aussi dans la bande large inférieure. Nous verrons que ceci est dû, au fait que chacune de ces bandes est de moins en moins hybridée, quand $\lambda$ tend vers 0. La situation est alors analogue à celle d'un cristal dont les bandes d'énergie ont une symétrie angulaire déterminée et on peut montrer dans ce cas, au moins pour des cristaux à 1 atome par maille que leurs états électroniques sont liants dans le bas d'une bande et antiliants dans le haut.

Nous nous contenterons d'examiner ce qui se passe dans la bande inférieure.

*a)* **Pour la demi-bande inférieure $x_4$.** — Développons $x_4$ en puissances de $\nu = \lambda/2\varepsilon$ :

$$x_4 = -2\varepsilon\left[2 + \nu\varphi + \frac{\nu^2}{2}(1 - \varphi^2)\right] + \varepsilon O(\nu^3). \qquad 4.41$$

Si l'on porte cette valeur dans les expressions 4.20 et 4.21, on obtient :

$$T_1(x_4) = \frac{1}{8\pi^3 N}\frac{1}{8}\int \frac{2\varphi + f + f^*}{\varphi}[1 + \nu(1 - \varphi)]d^3k. \qquad 4.42$$

$$T_2(x_4) = \frac{1}{8\pi^3 N}\frac{1}{8}\int \frac{2\varphi - f - f^*}{\varphi}[1 - \nu(1 + \varphi)]d^3k. \qquad 4.43$$

Les deux termes sont cette fois du même ordre de grandeur. Cependant $T_1$ est légèrement supérieur à $T_2$. En effet, la quantité :

$$T_1(x_4) - T_2(x_4) = \frac{1}{8\pi^3 N}\frac{1}{2}\int\left[\frac{f + f^*}{2\varphi} + \frac{\nu}{2}(2 - f - f^*)\right]d^3k \qquad 4.44$$

est positive car l'intégrale du terme d'ordre 0 en $\nu$, est égale à l'intégrale de $\varphi$ sur la première zone de Brillouin. En effet, un raisonnement analogue à celui que nous avons fait sur l'intégrale 4.16 montre que les termes en sin ne contribuant pas à l'intégration, $f + f^*$ se comporte dans la sommation comme $2\varphi^2$. $T_1 - T_2$ est donc positif et la demi-bande inférieure $x_4$ est liante.

*b)* **Demi-bande $x_6$.** — La valeur de $x_6$, au second ordre en $\nu$, est :

$$x_6 = -2\varepsilon\left[2 - \nu\varphi + \frac{\nu^2}{2}(1 - \varphi^2)\right] + \varepsilon O(\nu^3) \qquad 4.46$$

ce qui donne pour les coefficients liés aux orbitales de liaison et d'antiliaison :

$$T_1(x_6) = \frac{1}{8\pi^3 N}\frac{1}{8}\int \frac{2\varphi - f - f^*}{\varphi}[1 + \nu(1 + \varphi)]d^3k \qquad 4.46$$

$$T_2(x_6) = \frac{1}{8\pi^3 N}\frac{1}{8}\int \frac{2\varphi + f + f^*}{\varphi}[1 - \nu(1 - \varphi)]d^3k. \qquad 4.47$$

Cette fois, le terme $T_2$ est supérieur à $T_1$ de la quantité :

$$T_2 - T_1 = \frac{1}{8\pi^3 N}\frac{1}{2}\int\left[\frac{f + f^*}{2\varphi} + \frac{\nu}{2}(2 - f - f^*)\right]d^3k. \qquad 4.48$$

L'intégrand est maximum pour $\vec{k} = 0$, c'est-à-dire pour les états du sommet de la bande inférieure qui sont donc nettement antiliants. Il peut ensuite s'annuler et devenir négatif mais au total, la demi-bande $x_6$ est antiliante car l'intégrale 4.48, à l'ordre 0 en $\nu$ est positive.

*c)* **Que peut-on dire de la bande inférieure tout entière ?** — Si cette bande est pleine, la distribution des électrons est alors à peu près la même que dans les atomes isolés.

En effet, si l'on développe $\Phi_+$ et $\Phi_-$ en fonction de $\psi_{j0}$ et $\psi'_{j0}$ dans 4.6, où $T_3$ est nul, on aura des termes en $\psi^2_{j0}$ et $\psi'^2_{j0}$ qui représentent les densités électroniques dans les atomes isolés, plus un terme en $\psi_{j0}\psi'_{j0}$ dont le coefficient est proportionnel à $T_1 - T_2$. Si ce dernier terme est nul ou négligeable, la densité électronique dans le cristal sera la superposition des densités de charge dans les atomes libres. Or, il suffit de combiner les expressions 4.44 et 4.48 pour voir que $T_1 - T_2$, pour toute la bande inférieure sera du premier ordre en $\nu$ et par conséquent d'autant plus faible que $\lambda$ est plus petit par rapport à $2\varepsilon$ (*).

Résumons ces résultats : quand $\lambda$ est inférieur à $2\varepsilon$, les deux bandes d'énergie sont liantes dans leur partie inférieure et antiliantes dans leur partie supérieure. Si l'on considère tous les électrons de la bande large inférieure, leur distribution sera la superposition des densités de charge dans les atomes libres, plus une charge beaucoup plus faible, de l'ordre de $\lambda/2\varepsilon$ concentrée dans les régions comprises entre les voisins.

Cette situation est, à peu de choses près, la même que dans les cristaux de structure quelconque à 1 atome par maille : pour ces cristaux traités dans l'approximation des liaisons fortes (8), les électrons dans chaque bande sont liants dans la partie inférieure de la bande et antiliants dans la partie supérieure, quand on ne tient pas compte des seconds voisins. Pour les électrons d'une bande pleine, en l'absence d'hybridation, la densité dans ces cristaux est la superposition des densités de charges dans les atomes isolés.

## Section 4. — Facteurs de structures

Dans le calcul des facteurs de diffusion de rayons X, on considère généralement que la densité électronique dans le cristal est la superposition des densités de charge dans les atomes isolés. Pour les électrons des bandes pleines, ce procédé est parfaitement justifié (8) tant qu'il n'y a pas d'hybridation importante. Mais quand les états électroniques de valence sont fortement hybridés et les électrons concentrés dans les régions comprises entre premiers voisins, comme c'est le cas des solides covalents du type diamant, on ne peut négliger totalement ces liaisons covalentes qui, au moins dans les atomes légers, introduisent une asphéricité dans la densité électronique qui peut être importante.

Le cas le plus favorable est celui du C diamant où le rapport du nombre d'électrons de valence au nombre d'électrons internes est le plus élevé. Dès lors, les réflexions du type $F_{hkl}$ où : $h + k + l = 4n + 2$, $n$ entier qui sont normalement interdites à cause de la symétrie cristalline, dans l'hypothèse où la densité électronique dans le cristal est la superposition des densités atomiques, peuvent plus facilement dans le diamant que dans des éléments plus lourds, être mises en évidence expérimentalement.

A titre d'exemple, nous allons dans notre modèle donner une estimation du facteur de diffusion $F_{222}$ et comparer le résultat avec les valeurs expérimentales.

4.1 **Estimation de $F_{222}$.** — Par définition, le facteur de diffusion est donné par l'expression :

$$F_{222} = \sum_k \int |\Psi_{\vec{k}}|^2 e^{i\vec{K}\vec{r}} d\vec{\tau} \qquad 4.49$$

où $\vec{K}$ est le vecteur du réseau réciproque aboutissant au point $\frac{2\pi}{a}$ (222). Puisque la fonction d'onde $\Psi_{\vec{k}}$ peut s'exprimer en termes d'orbitales de liaison et d'antiliaison et que les électrons de valence sont, en presque totalité concentrés dans les orbitales de liaisons, nous pourrons écrire équivalemment, au lieu de 4.49 :

$$F_{222} = \sum_{\text{liaisons}} T_1 \int |\Phi_+|^2 e^{i\vec{K}\vec{r}} d\tau. \qquad 4.50$$

Or, par définition (4.4) :

$$|\Phi_+|^2 = \frac{\psi_0^2 + \psi_0'^2 + 2\psi_0\psi_0'}{2}. \qquad 4.51$$

Les deux premiers termes de 4.51 donnent une contribution nulle au facteur de diffusion $F_{222}$ puisqu'ils représentent les densités atomiques de $sp^3$ dans l'atome libre. Le seul terme à calculer sera donc :

$$\int \psi_0\psi_0' e^{i\vec{K}\vec{r}} d\tau. \qquad 4.52$$

Pour évaluer cette intégrale, il faudrait connaître les fonctions atomiques de Hartree pour les électrons $sp^3$ de la couche L dans l'atome de C. On développerait ensuite l'exponentielle en polynômes de Legendre.

Contentons-nous d'estimer l'intégrale 4.52 en faisant les approximations suivantes :

*a)* On majorera $F_{222}$ en ne tenant pas compte du facteur oscillant dans l'intégrale 4.52. En fait, dans la région où $\psi_0\psi_0'$ a sa valeur maximum, c'est-à-dire au voisinage de $\frac{d}{2} = \frac{a}{8}$ (111), le terme $e^{i\vec{K}\vec{r}}$ oscille peu.

(*) En tenant compte des termes en $\nu^2$ dans 4.41 et 4.45, on montre que :

$$T_1 - T_2 = \frac{1}{8\pi^3 N} \frac{\nu}{2} \int (2 - f - f^*) d^3k + o(\nu^3).$$

Puisque dans l'intégration $f + f^*$ se comporte comme $2\varphi^2$, on trouve finalement en intégrant $(1 - \varphi^2)$ sur une maille du réseau réciproque (cf. note de la p. 10) que :

$$T_1 - T_2 = 3\nu/4 = 3\lambda/8\varepsilon.$$

Il est certain néanmoins que $F_{222}$ calculé de cette façon sera certainement trop grand.

*b)* Pour évaluer :

$$\int \psi_0(\vec{r}).\psi_0'(\vec{r}-\vec{d})d\tau \qquad 4.53$$

on prendra comme fonctions atomiques $\varphi_s$, $\varphi_p$ des fonctions de Slater. Le calcul de l'intégrale 4.53 fait dans l'appendice B donne alors comme résultat pour le diamant : 0,64. Le terme $T_1$, calculé précédemment, est très voisin de 2 (1,93 pour le diamant). Par conséquent, le facteur de diffusion $F_{222}$, avec ces approximations, vaut 0,6 électron par atome.

4.2 **Comparaison avec les résultats expérimentaux.** — Göttlicher et Wölfel (27) ont mesuré récemment les facteurs de diffusion de rayons X pour le diamant en poudre. Leurs résultats qui diffèrent notablement des résultats plus anciens de Brill (28) comportent en particulier la mesure de $F_{222}$ ; en électron par atome, ils trouvent :

$$F_{222} = 0{,}15.$$

Cette valeur est nettement inférieure à la valeur estimée dans notre calcul approximatif, mais celui-ci, comme nous l'avons souligné, majorait certainement assez bien le facteur de diffusion, et il faudrait faire des calculs numériques plus poussés (4) pour comparer avec l'expérience.

Signalons que Mamedov (29) a également mesuré les facteurs de structure correspondant aux réflexions « interdites » 222 et 622 pour le C et le Si. Il en déduit l'existence de charges interstitielles placées entre les atomes premiers voisins : ces charges seraient plus diffuses dans le Si que dans le C. Ceci est en accord, au moins qualitatif, avec ce que nous avons dit des électrons liants dans ces solides covalents ($T_1$ est plus grand pour le C que pour le Si).

**Conclusion.** — En analysant la fonction d'onde électronique en termes d'orbitales de liaison et d'antiliaison, on a pu montrer que dans les solides covalents du type C diamant où les états électroniques sont fortement hybridés, les électrons de valence sont concentrés dans les régions comprises entre premiers voisins, tandis que les états électroniques de la bande de conduction sont presque entièrement antiliants.

La présence de ces charges interstitielles placées entre premiers voisins rend compte des réflexions de rayons X sur les plans (222) et (622) mises en évidence expérimentalement. Nous avons seulement estimé leur valeur par excès, mais il est possible, dans notre modèle, de les évaluer plus exactement.

Par ailleurs, dans les solides ayant la structure cristalline du diamant mais avec un paramètre cristallin assez grand pour que l'hybridation reste faible, les états électroniques des bandes sont liants dans leur partie inférieure et antiliants dans leur partie supérieure. On retrouve dans ce dernier cas, la même situation que dans les cristaux à 1 atome par maille traités dans l'approximation des liaisons fortes.

## *CONCLUSION*

*Dans la théorie électronique des molécules, deux méthodes principales se partagent la faveur des chimistes et des physiciens. La première, qu'on pourrait appeler avec Lennard Jones (30) la méthode de la paire d'électrons, est une généralisation par Slater et Pauling du traitement de Heitler et London pour la molécule d'hydrogène. L'autre méthode, plus physique, considère que les électrons sont délocalisés et répartis sur des orbitales moléculaires.*

*Pour étudier la structure électronique des solides covalents du type C diamant, nous nous sommes inspirés dans ce travail de l'approximation des orbitales moléculaires en appliquant à ces cristaux, la méthode de Hund Mulliken. La fonction de Bloch que nous avons choisie dans l'approximation des liaisons fortes utilise donc des combinaisons linéaires de fonctions atomiques s et p centrées sur chaque atome et pointant dans la direction des 4 premiers voisins, en position tétraédrique. L'avantage de ce modèle, quand on néglige l'influence des seconds voisins est de ne faire intervenir, outre l'énergie de promotion $4\varepsilon$ dans l'atome libre, qu'une seule intégrale de recouvrement $\lambda$. C'est le modèle le plus simple dans l'approximation des liaisons fortes qui puisse rendre compte des effets de liaison. Nous allons rappeler brièvement les résultats obtenus et discuterons ensuite les faiblesses et les possibilités du modèle choisi.*

1° **Résultats obtenus.** — *Ils reposent essentiellement sur le fait que, dans notre approximation l'équation séculaire se factorise et les énergies des électrons de valence sont des expressions analytiques simples de $\lambda$, $\varepsilon$ et du vecteur d'onde $\vec{k}$ des ondes de Bloch.*

*A partir de ces valeurs de $E(\vec{k})$, nous avons pu établir une relation linéaire entre l'énergie de cohésion et la largeur de la bande interdite dans les solides covalents du type C diamant. Cette relation est très voisine de la relation empirique mise en évidence par Manca (11) pour les solides $A^{IV}A^{IV}$, $A^{IV}B^{IV}$, etc. D'autre part, nous avons pu estimer le taux d'élargissement de la bande*

*interdite sous l'influence de la pression. Les valeurs estimées de* $\partial E_g/\partial P$ *sont du même signe et à peu près du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales tant que l'on ne considère que leur moyenne dans toute la première zone de Brillouin.*

*Passant à un autre domaine d'applications, nous avons déterminé la fonction d'onde en tout point de l'espace réciproque pour en étudier les propriétés de symétrie. En calculant plus particulièrement les taux de caractère s et p dans les différentes bandes d'énergie, nous avons pu prévoir l'allure des spectres d'émission de rayons X mous et d'absorption optique. D'autre part, la connaissance de la fonction d'onde nous a permis d'étudier la répartition spatiale des électrons ; on a montré essentiellement que pour les solides covalents, isolants ou semi-conducteurs* ($\lambda > 2\varepsilon$) *la bande de valence est entièrement liante, tandis que la bande de conduction est entièrement antiliante. Au contraire, pour de grands paramètres cristallins* ($\lambda < 2\varepsilon$), *les états électroniques de chaque bande sont liants dans la partie inférieure de la bande et antiliants dans sa partie supérieure. Ceci est d'ailleurs généralisable aux cristaux de structure quelconque à un atome par maille. Enfin, nous avons indiqué une méthode pour évaluer les facteurs de diffusion de rayons X par les cristaux du type* C *diamant.*

2° **Discussion du modèle choisi.** — *La comparaison de nos résultats avec les données expérimentales et avec les structures de bande obtenues par des méthodes plus élaborées a mis en évidence quelques faiblesses plus ou moins graves de notre modèle. Elles concernent essentiellement la bande de conduction.*

a) *Cette bande est probablement beaucoup plus étroite que la bande de valence, alors que dans notre approximation, elle a la même largeur.*

b) *Son minimum est dans notre modèle, au centre de la zone de Brillouin alors que l'expérience et la théorie s'accordent à montrer qu'il doit être placé en un autre point de l'espace réciproque.*

c) *Enfin et surtout, le niveau p triplement dégénéré, pour* $\vec{k} = 0$ *est, au moins dans le* C *et le* Si, *au-dessous du niveau s non dégénéré et non pas au-dessus comme dans notre modèle.*

*Cette dernière difficulté est assez sérieuse pour que l'on ait pu mettre en doute la légitimité de l'approximation des liaisons fortes pour le traitement des électrons de valence du* C *diamant. Nous avions pensé un moment pouvoir résoudre ces difficultés en perfectionnant notre modèle de la façon suivante : au lieu de prendre des combinaisons linéaires de fonctions atomiques s et p où la fonction s avait le même poids que chacune des fonctions p, on attribuait des poids différents à ces fonctions, tout en gardant la symétrie tétraédrique des orbitales atomiques ainsi définies. Le nouveau paramètre introduit aurait été déterminé par la condition d'orthogonalité des fonctions d'onde. Les résultats ont d'abord été encourageants, l'équation séculaire étant encore complètement résoluble, mais les difficultés rencontrées dans la détermination du paramètre supplémentaire ne nous permettent pas encore de conclure au bien-fondé et à l'efficacité de cette nouvelle approximation.*

*Il est possible que nous n'arrivions pas à perfectionner le modèle que nous avons choisi sans l'altérer assez profondément pour perdre la généralité et la simplicité des résultats qu'il permet d'obtenir. Tel qu'il est, ce modèle reste cependant utile pour la détermination de certaines grandeurs physiques telles que la constante diélectrique et surtout pour l'étude des solides covalents en général et de leurs défauts (impuretés, surfaces, etc.) : il est préférable en effet, dans l'étude des cristaux, d'aborder les problèmes complexes (composés, défauts) avec un modèle le plus simple possible.*

## Appendice A

### Intégrale de recouvrement λ.

Morita (5) a calculé, pour le C et le Si, les intégrales de recouvrement suivantes :

$$\left.\begin{aligned}
\gamma_0 &= \int \varphi_s(\vec{r})(H_0 - H)\varphi'_s(\vec{r} - \vec{d})d\tau \\
\beta_0 &= -\int \varphi_s(\vec{r})(H_0 - H)\varphi'_x(\vec{r} - \vec{d})d\tau \\
\gamma_1 &= \int \varphi_x(\vec{r})(H_0 - H)\varphi'_x(\vec{r} - \vec{d})d\tau \\
\beta_1 &= -\int \varphi_x(\vec{r})(H_0 - H)\varphi'_y(\vec{r} - \vec{d})d\tau
\end{aligned}\right\} \quad \text{A.1}$$

Dans ces intégrales, $\vec{d}$ est égal à $a\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$, H et $H_0$ sont les hamiltoniens d'un électron de valence dans le réseau et dans l'atome isolé. Le champ de Hartree, pour le C, a été calculé par Torrance (31). Pour le Si, Morita (5) a extrapolé les résultats de Dougall (32) et Donley (33) relatifs à Si V, Si IV et Si III. Le tableau A indique les résultats obtenus par Morita (5) pour les quatre intégrales A.1. On y a porté également les valeurs de $E_s$ et $E_p$. Les énergies sont exprimées en rydbergs. Le signe du coefficient $\gamma_1$ nous semble incorrect ; une

telle faute n'a d'ailleurs que peu d'importance pour le calcul de l'intégrale $\lambda$ et nous garderons les résultats du tableau A.

Nous avons posé :

$$\lambda = -\int \psi_0(\vec{r}) V_0(\vec{r}) \psi_0'(\vec{r} - \vec{d}) d\tau \qquad \text{A.2}$$

où :

$$\left.\begin{aligned} \psi_0 &= \varphi_s + \varphi_x + \varphi_y + \varphi_z \\ \psi_0' &= \varphi_s' - \varphi_x' - \varphi_y' - \varphi_z' \end{aligned}\right\} \qquad \text{A.3}$$

TABLEAU A

*Intégrales de recouvrement de Morita* (5)
(en rydbergs).

| | C | Si |
|---|---|---|
| $E_s$ | − 1,210 | − 0,904 |
| $E_p$ | − 0,6089 | − 0,454 |
| $\gamma_0$ | 0,328 | 0,203 |
| $\beta_0$ | 0,202 | 0,124 |
| $\gamma_1$ | 0,173 | 0,095 |
| $\beta_1$ | 0,176 | 0,103 |

En négligeant les intégrales à trois centres, on peut écrire, compte tenu des symétries :

$$\lambda = \int (H_0 - H)[\varphi_s\varphi_s' - 3\varphi_x\varphi_x' - 6\varphi_s\varphi_x' - 6\varphi_x\varphi_y']d\tau$$

c'est-à-dire, avec les notations de Morita :

$$\lambda = \frac{\gamma_0 + 6\beta_0 - 3\gamma_1 + 6\beta_1}{4}. \qquad \text{A.4}$$

Dans A.4, le facteur 1/4 provient de la normalisation de nos fonctions atomiques $\varphi_s$ et $\varphi_p$.

Numériquement, les paramètres $\lambda$ et $4\varepsilon$ auront donc les valeurs suivantes en électron-volts.

TABLEAU A'

*Valeurs de* $\lambda$ *et* $4\varepsilon$
(en électron-volts).

| | C | Si |
|---|---|---|
| $\lambda$ | 7,0 | 4,35 |
| $4\varepsilon = E_p - E_s$ | 8,16 | 6,12 |

## Appendice B

### Calcul de l'intégrale $\int \psi_0\psi_0' d\tau$

Nous prendrons, pour les fonctions atomiques $\varphi_s$ et $\varphi_p$ des exponentielles de Slater, de norme 1/4 :

$$\varphi_s = \frac{1}{2}\left(\frac{c^5}{96\pi}\right)^{1/2} r e^{-cr/2} \qquad \text{B.1}$$

$$\varphi_x = \frac{1}{2}\left(\frac{c^5}{32\pi}\right)^{1/2} x e^{-cr/2} \qquad \text{B.2}$$

où $c$, charge nucléaire effective donnée par les règles de Slater, vaut 3.25 pour le B.

Le premier voisin de l'origine, dans la direction [111] étant repéré par le vecteur $\vec{d}$, il s'agit d'évaluer l'intégrale :

$$I = \int \psi_0(\vec{r})\psi_0'(\vec{r} - \vec{d}) d\tau. \qquad \text{B.3}$$

Posons :

$$|\vec{r} - \vec{d}| = u, \qquad \text{B.4}$$

L'intégrale B.3 peut alors s'écrire, en tenant compte des définitions 1.4 et 1.4' :

$$\int \left[N_s r + N_p\left(\frac{\vec{r}.\vec{d}}{d}\right)\right] e^{-cr/2} \left[N_s u - N_p \frac{\vec{d}}{d}(\vec{r} - \vec{d})\right] e^{-cu/2} d\tau \qquad \text{B.5}$$

où l'on a posé :

$$\left.\begin{aligned} N_s &= \frac{1}{2}\left(\frac{c^5}{96}\right)^{1/2} \\ N_p &= \frac{1}{2}\left(\frac{3c^5}{32}\right)^{1/2} \end{aligned}\right\} \qquad \text{B.6}$$

On effectuera ensuite l'intégration en prenant comme axe Oz, la direction $\vec{d}$ si bien que, $\theta$ étant l'angle du rayon vecteur avec Oz, on aura :

$$\left.\begin{aligned} \vec{r}\,\vec{d} &= rd\cos\theta \\ u^2 &= r^2 + d^2 - 2rd\cos\theta \end{aligned}\right\} \qquad \text{B.7}$$

et l'intégrale I sera égale à :

$$I = \frac{2\pi}{d} N_s^2 \int_0^\infty e^{-cr/2} r^2 dr \int_{|r-d|}^{r+d} e^{-cu/2} u^2 du$$
$$- \frac{2\pi}{d} N_p^2 \int_0^\infty e^{-cr/2} r dr \int_{|r-d|}^{r+d} e^{-cu/2} \left[ \left( \frac{r^2 + d^2 - u^2}{4d^2} \right)^2 - \left( \frac{r^2 + d^2 - u^2}{2} \right) \right] u du$$
$$- \frac{2\pi}{d} N_s N_p \int_0^\infty e^{-cr/2} r^2 dr \int_{|r-d|}^{r+d} e^{-cu/2} \left[ \frac{r^2 + d^2 - u^2}{2d} - d \right] u du$$
$$+ \frac{2\pi}{d} N_s N_p \int_0^\infty e^{-cr/2} r dr \int_{|r-d|}^{r+d} e^{-cu/2} \left( \frac{r^2 + d^2 - u^2}{2d} \right) u^2 du.$$

Il est commode pour effectuer ces intégrales de faire le changement de variables suivant : $x = r - u$ et $y = r + u$.

Tous calculs faits, on obtient :

$$I = e^{-cd/2} \left[ -\frac{1}{2} - \frac{1}{8} cd + \frac{19}{15 \times 24} c^2 d^2 + \frac{11}{15 \times 24} c^3 d^3 + \frac{1}{12 \times 15} c^4 d^4 \right]. \quad \text{B.8}$$

Dans le diamant, $d$ vaut 1.55 Å, soit 2,92 U. A. On a alors numériquement : $I \simeq 0{,}64$.

## *BIBLIOGRAPHIE*


1. G. E. KIMBALL. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 560.
2. J. E. MULLANEY. — *Phys. Rev.*, 1944, **66**, 326.
3. F. HERMAN. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 1210 ; 1954, **93**, 1214.
   G. DRESSELHAUS. — Thèse, Université de Californie *(non publiée)*.
4. L. KLEINMAN et J. C. PHILIPS. — *Phys. Rev.*, 1959, **116**, 880 ; 1962, **125**, 819.
5. A. MORITA. — *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, 1949, **33**, 92.
6. G. G. HALL. — *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 338.
7. A. I. GUBANOV et A. A. N'RARYAN. — *Sov. Phys. Sol. State*, 1960, **1**, 956.
   A. A. N'RARYAN. — *Sov. Phys. Sol. State*, 1960, **2**, 439.
8. G. GOUSSELAND et G. LEMAN. — *J. Phys. Rad.*, 1961, **22**, 65.
9. G. LEMAN et J. FRIEDEL. — *J. App. Phys.*, supp. 1962, **33**, 281.
10. C. A. COULSON, L. B. REDEI et D. STOCKER. — Mathematical Institute (Oxford). *Progress Repts.*, 1959, **1**, 2 ; 1960, **3**.
11. P. MANCA. — *Journ. Phys. Chem. Sol.*, 1961, **20**, 268.
12. D. H. TOMBOULIAN et D. E. BEDO. — *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 590.
13. R. S. CRISP et S. E. WILLIAMS. — *Phil. Mag*, 1961, **6**, 365.
14. C. D. CLARK. — *Journ. Phys. Chem. Sol.*, 1959, **8**, 481.
15. J. C. SLATER et C. F. KOSTER. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1498.
16. G. GLOCKLER. — *Journ. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 124.
17. L. PAULING. — *The Nature of the Chemical bond* (3e éd). Cornell University Press, New York, 1960.
18. H. D. HAGSTRUM. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 947.
19. L. A. SCHMID. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1373.
20. A. MORITA. — *Prog. Theoret. Phys.*, 1958, **19**, 534.
21. C. A. COULSON. — *Valence*, Oxford University Press, 2e éd., 1961.
22. J. BARDEEN et W. SCHOCKLEY. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 72.
23. N. F. MOTT et H. JONES. — *Theory of the properties of metals and alloys*. Oxford University Press, 1936.
24. W. PAUL. — *J. App. Phys.*, supp. 1961, **32**, 2082.
25. H. W. B. SKINNER. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, 1940, **239**, 95.
    H. M. O'BRYAN et H. W. B. SKINNER. — *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 370.
26. D. COSTER et S. HOF. — *Physica*, 1940, **7**, 655.
27. S. GÖTTLICHER et E. WÖLFEL. — *Z. Elektrochem.*, 1959, **63**, 891.
28. R. BRILL. — *Z. Elektrochem.*, 1959, **63**, 1088.
29. K. P. MAMEDOV. — *Soviet Phys. Cryst.*, 1960, **4**, 583.
30. J. E. LENNARD-JONES. — *Proc. Roy. Soc.*, 1949, A **198**, 1.
31. C. C. TORRANGE. — *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 388.
32. J. MCDOUGALL. — *Proc. Roy. Soc.*, 1932, A **138**, 550.
33. H. L. DONLEY. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 1012.
34. M. ASDENTE et J. FRIEDEL. — *Phys. Rev.*, 1961, **124**, 384.
35. F. C. CHALKLIN. — *Proc. Roy. Soc.*, 1948, A **194**, 42.
    J. FARINEAU. — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1937, **204**, 1108 ; 1939, **208**, 191.
36. H. R. PHILIPP et E. A. TAFT. — *Phys. Rev.*, 1959, **113**, 1002 ; 1960, **120**, 36.
    R. BRAUSTEIN, A. R. MOORE et F. HERMANN. — *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 695.
    J. TAUC et A. ABRAHAM. — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1961, **20**, 190.

## *DEUXIÈME THÈSE*

*PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ*

# Effet Compton dans les solides

Vu et approuvé :
Paris, le 31 mai 1962.
*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*
Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :
*Le Recteur de l'Académie de Paris,*
Jean ROCHE.

G. LEMAN

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson

DÉPÔT LÉGAL : 1962, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3908, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
*Printed in France.* IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N° 4554. — 1-1963

Thèse publiée par les *ANNALES DE PHYSIQUE*, 13e Série - Tome 7, 1962